H. F. v. JÜPTNER

GRUNDZÜGE

DER

SIDEROLOGIE

GRUNDZÜGE

der

SIDEROLOGIE.

Für Hüttenleute, Maschinenbauer u. s. w.
sowie zur Benutzung beim Unterrichte bearbeitet.

Von

Hanns Freiherr v. Jüptner

o. ö. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Dritter Teil erste Abteilung:

Die Wechselwirkungen zwischen Eisen und verschiedenen Agentien.

Mit XIX Tafeln und 3 Abbildungen im Text.

Leipzig.

Verlag von Arthur Felix.

1904.

Inhalt der ersten Abteilung des dritten Teiles.

Einleitung.

Der vorliegende dritte Teil der Grundzüge der Siderologie soll die Wechselwirkungen zwischen metallischem Eisen und verschiedenen Agentien behandeln. Bevor wir jedoch näher hierauf eingehen, wird es gut sein, die Gesetze, welche diese chemischen Reaktionen beherrschen, vom allgemeinen physikalisch-chemischen Standpunkte aus etwas näher zu betrachten, da diese Gesetze heute noch nicht in weiteren Kreisen bekannt sind.

Leitet man einen Strom von Wasserstoffgas über rotglühendes Eisenoxyduloxyd, so entsteht Wasser und metallisches Eisen. Leiten wir nun umgekehrt einen Strom von Wasserdampf über metallisches Eisen, so entsteht wieder Eisenoxyduloxyd, während Wasserstoff frei wird. Wir haben es also hier mit einer Reaktion zu thun, welche bei derselben Temperatur je nach Umständen einmal im einen, das andere Mal im entgegengesetzten Sinne verläuft, was wir symbolisch durch die folgende Reaktionsgleichung ausdrücken:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows Fe_3 + 4H_2O.$$

Fragen wir nach der Ursache dieser Erscheinung, so finden wir sie darin, dass thatsächlich beide Reaktionen gleichzeitig nebeneinander auftreten und zu einem Gleichgewichtszustande führen. Um dies noch deutlicher zu machen, wollen wir zunächst eine noch einfachere Reaktion wählen.

Erhitzen wir beispielsweise JH auf eine beträchtliche Temperatur, so zerfällt es teilweise in Joddampf und Wasserstoffgas. Bringen wir umgekehrt Joddampf und Wasserstoffgas bei derselben Temperatur miteinander in Berührung, so vereinigen sich dieselben teilweise zu JH, und zwar wird im ersten Falle genau ebensoviel JH unzersetzt bleiben, als im zweiten Falle gebildet wird. Man nennt solche Reaktionen umkehrbare und erklärt die

Bildung des Gleichgewichts in folgender Weise. Beim Erhitzen des *JH* wird dasselbe mit einer gewissen Geschwindigkeit zerlegt, die von Druck und Temperatur abhängig ist. Andererseits erfolgt in einem Gemenge von Joddampf und Wasserstoffgas die Verbindung beider Körper zu Jodwasserstoff gleichfalls mit einer gewissen Geschwindigkeit. Gleichgewicht wird nur dann eintreten, wenn die drei Stoffe: Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoff in einem solchen gegenseitigen Verhältnisse vorhanden sind, dass in der Zeiteinheit eine eben so grosse Menge von Jodwasserstoff neu gebildet, als zerlegt wird.

Gehen wir nun zu dem komplizierteren Falle zurück, in welchem beim Überleiten von Wasserstoffgas über glühendes Eisenoxyduloxyd Wasser und metallisches Eisen entstehen, während beim Überleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen unter Bildung von Eisenoxyduloxyd Wasserstoff frei wird. Hier entsteht einmal metallisches Eisen, das andere Mal aber Eisenoxyduloxyd, so dass man im ersten Augenblicke glauben könnte, dass es sich um keine Gleichgewichtserscheinung handle. Untersucht man jedoch die Gase, welche den glühenden Körper passiert haben, so findet man, dass dieselben in beiden Fällen Wasserstoff und Wasserdampf gleichzeitig enthalten, ja dass — gleiche Temperatur und eine genügend lange Schicht des glühenden Körpers vorausgesetzt — Wasserdampf und Wasserstoff zu einander sogar im gleichen Verhältnisse stehen. Ob der feste Körper am Ende der Operation metallisches Eisen oder Eisenoxyduloxyd ist, hängt nur davon ab, ob man Wasserstoff oder Wasserdampf zuleitet. In ersterem Falle wird so lange Eisen reduziert und Wasser gebildet werden, bis ein Gasgemenge von konstanter Zusammensetzung erreicht ist. Da aber neuer Wasserstoff nachströmt, wiederholt sich dieser Vorgang so lange, bis alles Eisenoxyduloxyd in metallisches Eisen umgewandelt ist. Leitet man hingegen Wasserdampf über metallisches Eisen, so wird derselbe unter Bildung von Eisenoxyduloxyd so lange zerlegt werden, bis gleichfalls ein konstant zusammengesetztes Gemenge von H_2 und H_2O entsteht. Der nachrückende Wasserdampf wirkt in gleicher Weise, und es wird daher schliesslich das metallische Eisen gänzlich in Eisenoxyduloxyd umgewandelt werden.

Es entsteht also auch hier ein Gleichgewicht (zwischen Wasserstoff und Wasserdampf), das aber von der Menge des vorhandenen

Eisens oder Eisenoxyduloxydes unabhängig ist, wenn nur überhaupt welches vorhanden ist.[1])

Dass sich die Sache wirklich so verhält, geht aus folgenden Thatsachen hervor. Leitet man ein Gemenge von H_2 und H_2O-Dampf von jener Zusammensetzung, welche dem bei der Versuchstemperatur herrschenden Gleichgewichtszustande entspricht, über Eisenoxyduloxyd oder über metallisches Eisen, so wird weder das Gasgemenge, noch der feste Körper irgendwie verändert.

Während man nun früher diese „umkehrbaren Reaktionen" für seltene Ausnahmsfälle hielt, haben namentlich die Untersuchungen von H. Sainte-Claire Deville gezeigt, dass sie die Regel bilden.

Nun können zwischen zwei Körpern sehr verschiedene Gleichgewichtszustände existieren, und es wird von gewissen Umständen, die man Gleichgewichtsfaktoren nennt, abhängen, wie das Gleichgewicht beschaffen sein wird. Verschiedene Untersuchungen haben nun gezeigt, dass diese Gleichgewichtsfaktoren weit weniger zahlreich sind, als man gewöhnlich annimmt. Es sind im ganzen nur sechs, von denen drei ausserhalb des Systems liegen, also als externe bezeichnet werden, nämlich Temperatur, Druck und elektromotorische Kraft, während drei interne sind: physikalischer Zustand, chemische Natur und Konzentration.[2])

Wenn also Temperatur, Druck und elektromotorische Kraft konstant bleiben, wenn sich der physikalische und chemische Zustand der vorhandenen Körper und ihre Konzentration nicht ändert, so erleidet auch der Gleichgewichtszustand eines Systems keine Veränderung. Umgekehrt bewirken aber alle Veränderungen eines dieser Faktoren auch eine Gleichgewichts-Zustands-Änderung des Systems.

Die numerischen Beziehungen, welche man zwischen den verschiedenen Gleichgewichtsfaktoren aufstellen kann, lassen sich nur dann erproben oder praktisch anwenden, wenn man im stande ist, genaue Messungen von Temperatur, Druck und Konzentration der im System vorkommenden reagierenden Körper anzustellen.

---

1) Von der hierbei stattfindenden Reduktion des Fe_3O_4 zu niedrigeren Oxydationsstufen soll hier abgesehen werden.

2) Unter Konzentration eines Körpers versteht man die Zahl der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle desselben.

In vielen Fällen der Praxis genügt es uns zu wissen, in welchem Sinne sich ein Gleichgewicht verschieben wird, wenn man das System erhitzt, zusammendrückt u. s. w. In dieser Richtung hat man auf empirischem Wege ein ausserordentlich einfaches Prinzip aufgestellt, das man als Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung bezeichnet, und das in den meisten Fällen zu bestimmen gestattet, in welchem Sinne sich ein chemisches Gleichgewicht verschieben wird, wenn man einen einzigen Gleichgewichtsfaktor ändert. Die Richtigkeit dieses rein experimentell gefundenen Gesetzes lässt sich auch an der Hand der Thermodynamik beweisen. Van 't Hoff war der erste, welcher den Einfluss von Temperaturänderungen auf das chemische Gleichgewicht studierte,[1]) während H. Le Chatelier[2]) das Gesetz zuerst in allgemeiner Form aussprach. Es lautet:

„Jede Änderung eines der Gleichgewichtsfaktoren bewirkt eine Umwandlung im Systeme nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Änderung im entgegengesetzten Sinne erfährt, als dem der ursprünglichen Änderung.“

Wir wollen dieses Gesetz in Bezug auf die verschiedenen Gleichgewichtsfaktoren im einzelnen besprechen.

1. Temperatur. — Jede Temperaturerhöhung eines Systems bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts in dem Sinne, welche einer Wärmeabsorption entspricht, d. h., welche eine Temperaturerniedrigung hervorrufen würde, wenn sie sich allein vollzöge.

Hierher gehören die dimorphen umkehrbaren Umwandlungen, welche von Wärmeabsorption begleitet sind, und die durch Temperaturerhöhungen begünstigt werden, wie die Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen, von rotem HgJ_2 in gelbes, von α-Eisen in β-Eisen und von diesem in γ-Eisen u. s. w.

Die Auflösung fast aller Körper erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeabsorption, und es wächst daher die Löslichkeit auch mit der Temperatur. Bei solchen Körpern jedoch,

---

1) Études de Dynamique chimique, p. 161.

2) Recherches expérimentalles et théoriques sur les équilibres chimiques. — Ann. d. Mines 8ème Série, t 13, p. 157.

bei welchen Lösung unter Freiwerden von Wärme erfolgt (wie Calciumhydroxyd, Cersulfat oder anhydrisches Natriumsulfat), sinkt die Löslichkeit mit steigender Temperatur.

Bei den Dissociationserscheinungen zeigen alle Körper, welche unter Wärmeentwickelung gebildet, somit unter Wärmeabsorption zerlegt werden, mit steigender Temperatur eine zunehmende Zersetzung ($CaCO_3$, CO_2, H_2O u. s. w.). Hingegen sind Körper, bei deren Zerlegung Wärme frei wird (exotherme Zerlegung) um so stabiler, also um so weniger dissocierbar, je höher die Temperatur steigt (Ozon, Acetylen u. s. w.). Das Gleiche gilt auch von allen sonstigen chemischen Reaktionen.

2. Druck. — Bei Vergrösserung des Druckes erleidet das Gleichgewicht eine Verschiebung in dem Sinne, dass eine Druckverminderung hervorgerufen wird, und umgekehrt.

So wird der Schmelzpunkt eines Körpers durch Zusammendrücken entweder erhöht oder erniedrigt, je nachdem das Schmelzen mit Ausdehnung oder Zusammenziehung verbunden ist.

Ebenso vollziehen sich die dimorphen Umwandlungen, welche mit einer Volumsverringerung verbunden sind, bei um so niedrigerer Temperatur, je höher der Druck steigt.

Eine Vergrösserung des Druckes bewirkt die Kondensation von Dämpfen, während eine Druckverminderung die Verdampfung von Flüssigkeiten begünstigt.

Dissociationen, welche unter Volumsvergrösserung, also unter Drucksteigerung verlaufen, schreiten fort, wenn man den Druck verringert, gehen aber zurück, wenn der Druck erhöht wird ($CaCO_3$, CO_2, H_2O). Dasselbe gilt auch von anderen Reaktionen. So wird der Zerfall von Kohlenoxyd in Kohlensäure und Kohlenstoff ($2\,CO = CO_2 + C$) durch wachsenden Druck begünstigt.

Sind aber chemische Reaktionen von keiner Volumsänderung begleitet, so sind sie auch vom Druck unabhängig (z. B. $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, vorausgesetzt, dass das Wasser in Dampfform verharrt).

3. Konzentration. — Die Vergrösserung der Menge eines einzigen Bestandteiles eines Systems bedingt eine Verschiebung des Gleichgewichtes in jenem Sinne, dass eine gewisse Menge dieses Bestandteiles verschwindet, dass also die Konzentration desselben verringert wird, und umgekehrt. Es ist dies eine Er-

scheinung, die in der Chemie auch unter der Bezeichnung Massenwirkung bekannt ist.

Quantitative Gleichgewichtsgesetze. — Die Anwendung der thermodynamischen Grundsätze auf das chemische Gleichgewicht erlaubt die Beziehungen zwischen den Gleichgewichtsfaktoren algebraisch zu formulieren und den Wert des einen derselben zu finden, wenn der des anderen bekannt ist.

Man hat gefunden, dass die Dissociationserscheinungen, z. B. von $CaCO_3$, durchaus mit den Erscheinungen beim Verdampfen von Flüssigkeiten in geschlossenen Gefässen vergleichbar sind. Durch Anwendung des Kreisprozesses auf die Verdampfungserscheinungen ist man nun zu einem mathematischen Ausdrucke gelangt, der sich unmittelbar auf die Dissociation von $CaCO_3$ anwenden lässt, und also die Anwendung der thermodynamischen Grundsätze auf Dissociationserscheinungen darstellt.

Dieser mathematische Ausdruck ist die Clapayronsche Gleichung:

$$L\frac{dT}{T} + AP(V'' - V')\frac{dP}{P} = 0.$$

Nach dieser Gleichung befindet sich das System bei der Temperatur T unter dem Drucke P. V' ist das Volum des Systems im Anfangszustande (wenn die Reaktion nach der linken Seite der Reaktionsgleichung hin vollständig verläuft), während V'' das Volum des Systems im Endzustande bedeutet, vorausgesetzt, dass die Reaktion nach der rechten Seite der Reaktionsgleichung hin vollständig verläuft. dP ist das partielle Differential des Druckes in Bezug auf die Temperatur und L die latente Reaktionswärme, wenn sich der Übergang des Systems aus dem Anfangszustand in den Endzustande bei konstantem Druck vollzieht. A ist der reciproke Wert des mechanischen Wärmeäquivalentes

$$\left(\frac{1}{428}\text{ Kal.}\right).$$

Bezeichnen wir die in der Volumseinheit enthaltene Zahl von Molekülen im Anfangszustande mit N', im Endzustande aber mit N'', so ist nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze:

$$PV' = N'RT$$

und

$$PV'' = N''RT$$

also

$$V'' - V' = (N'' - N')\frac{RT}{P}$$

und wir können somit die Clapayronsche Gleichung auch schreiben:

$$L\frac{dT}{T^2} + A.R(N''-N')\frac{dP}{P} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Es existiert aber auch für konstanten Druck und konstante Temperatur eine Beziehung zwischen den Konzentrationen der Körper, welche in einem im Gleichgewichte befindlichen System vorhanden sind, die ursprünglich experimentell begründet, sich auch theoretisch entwickeln lässt. Bezeichnen wir die Konzentrationen der verschiedenen am Gleichgewichte beteiligten Körper mit $c, c', \ldots c_1, c_1' \ldots$ und die Molekülzahl, mit welcher diese Körper an der Reaktion beteiligt sind, mit $n, n' \ldots n_1, n_1' \ldots$, ferner die Partialdrücke derselben mit $p, p', \ldots p_1, p_1, \ldots$ und ist die Reaktionsgleichung

$$nA + n'B + \ldots = n_1 A_1 + n_1' B_1 + \ldots$$

so gilt für das Gleichgewicht bei gegebener Temperatur und Druck

$$\frac{p_1^{n_1} . p_1'^{n_1'} \ldots}{p^n . p'^{n'} \ldots} = K_{t,p}$$

oder, wenn wir den natürlichen Logarithmus nehmen:

$$l.\frac{p_1^{n_1} . p_1'^{n_1'} \ldots}{p^n . p'^{n'} \ldots} = n_1 lp_1 + n_1' l.p'_1 + \ldots - nl.p - n'l.p' - \ldots$$
$$= lK_{t,p}.$$

Dieser Ausdruck geht durch Differentiation über in:

$$n_1\frac{dp_1}{p_1} + n_1'\frac{dp_1'}{p_1'} + \ldots - n\frac{dp}{p} - n'\frac{dp'}{p'} - \ldots = 0.$$

Unter Konzentration (c) eines Körpers versteht man, wie bekannt, die Anzahl von Grammmolekülen desselben, die in dem Normalvolumen (22 . 42 Liter), d. i. in dem Volum, welches ein Grammmolekül jedes vollkommenen Gases bei 0° C. und 76 cm Barometerstand einnimmt, enthalten sind. Bezeichnen wir nun den Gesamtdruck eines Gasgemenges mit P, so ist

$$c = \frac{p}{P},$$

und

$$p = P.c,$$

also

$$\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P} + \frac{dc}{c}.$$

Man kann daher die frühere Gleichung auch schreiben:

$$(n_1 + n'_1 + \ldots - n - n' - \ldots)\frac{dP}{P} + n_1 \frac{dc_1}{c_1} + n'_1 \frac{dc'_1}{c'_1} + \ldots$$
$$- n\frac{dc}{c} - n'\frac{dc'}{c'} - \ldots = 0.$$

Nun ist aber offenbar

$$n + n' + \ldots = N'$$
$$n^1 + n_1' + \ldots = N''$$

und somit

$$n_1 + n_1' + \ldots - n - n' - \ldots = N'' - N',$$

und wir haben daher:

$$(N'' - N')\frac{dP}{P} + \Sigma n_1 \frac{dc_1}{c_1} - \Sigma n \frac{dc}{c} = 0 \quad \ldots \quad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) lassen sich nun miteinander verbinden, wenn man bedenkt, dass dP in Gleichung (2) nur vom Volum abhängt, also $\frac{dP}{dv}\,.\,dv$ geschrieben werden kann, während dP in Gleichung (1) nur von der Temperatur abhängt, also durch $\frac{dP}{dt}\,.\,dt$ zu ersetzen ist. Man erhält so

$$L\,.\frac{dT}{T^2} + AR\frac{(N_1 - N)}{P}\frac{dP}{dt}\,.\,dt = 0 \quad \ldots \quad (1)$$

und

$$\frac{(N_1 - N)}{P}\frac{dP}{dv}\cdot dv + \Sigma n_1 \frac{dc_1}{c_1} - \Sigma n \frac{dc}{c} = 0 \quad \ldots \quad (2)$$

Multipliziert man nun die Gleichung (2) mit AR und addiert (1) und (2), so erhält man:

$$L\frac{dT}{T^2} + \frac{AR(N_1 - N)}{P}\left(\frac{dP}{dt}\cdot dt + \frac{dP}{dv}\cdot dv\right) + AR\,\Sigma n \frac{dc}{c} = 0$$

und, weil $\frac{dP}{dt}\cdot dt + \frac{dP}{dv}\cdot dv = dP$ ist, wenn man die Gleichung durch AR dividiert:

$$\frac{L}{AR}\cdot\frac{dT}{T^2} + (N_1 - N)\frac{dP}{P} + \Sigma n \frac{dc}{c} = 0.$$

Die Integration dieses Ausdruckes liefert dann

$$\frac{1}{AR}\int L\frac{dT}{T^2} + (N_1 - N)\,l\,.\,P + l\,.\,\frac{c_1^{n_1}\,c'_1{}^{n_1'}\ldots}{c^n\,.\,c'^{n'}\ldots} = \text{Const.} \quad (3)$$

Setzt man für AR die bekannten Werte ein, nämlich:

$$AR = \frac{0{,}002242 \times 10330}{428 \times 273} \cong \frac{1}{500};$$

wenn man Meter und Kilogramm als Einheiten wählt, so kann man auch noch schreiben:

$$500 \int L \frac{dT}{T^2} + (N_1 - N)\, l \,.\, P + l \,.\, \frac{c_1^{n} \,.\, c_1'^{n'} \dots}{c^{n} \,.\, c'^{n'} \dots} = \text{Const.}$$

oder

$$-\frac{500\, L}{T} + (N_1 - N)\, l \,.\, P + \Sigma n_1\, l c_1 - \Sigma n\, l \,.\, c = l K.$$

Diese von H. Le Chatelier aufgestellte Gleichung ist übrigens identisch mit jenen von Gibbs und Van't Hoff.

Dritter Teil.

Die Wechselwirkungen zwischen Eisen und verschiedenen Agentien.

Erstes Buch.

Allgemeines über das Verhalten von Eisen zu Agentien.

Wenden wir uns nun zu den Wechselwirkungen des metallischen Eisens mit anderen Agentien, so sind folgende von technischer Wichtigkeit:

1. Verhalten von Eisen gegen oxydierende Agentien,
2. „ „ Eisenoxyden gegen reduzierende Agentien,
3. „ des Eisens gegen Kohlenstoff,
4. „ „ „ „ andere Elemente,
5. „ „ „ „ Schlacken.

Da wir es jedoch, wie wir früher gesehen haben, bei chemischen Vorgängen in den allermeisten Fällen mit umkehrbaren Reaktionen zu thun haben, also beispielsweise den meisten Oxydationsvorgängen auch ein entgegengesetzter Reduktionsvorgang entspricht, werden wir im folgenden diese Einteilung nicht strenge einhalten, sondern entgegengesetzte Reaktionen zusammen besprechen.

Erstes Kapitel.
Eisen und Sauerstoff.

Die Sauerstoffverbindungen des Eisens, welche metallurgisches Interesse besitzen, sind folgende:

1. Eisenoxyd, Fe_2O_3 ist ein Hauptbestandteil vieler Erze, wie des Roteisensteins und gerösteter Eisenerze. Es bildet sich aus metallischem Eisen, wenn dieses unter oxydierenden Einflüssen bei nicht zu hoher Temperatur geglüht wird, sowie aus oxydulhaltigen Erzen und aus Eisenkies beim oxydierenden Rösten. Die günstigste Temperatur zur Oxydation von Carbonaten und Magneteisensteinen ist die Rotglut. Die Oxydation erfolgt um so langsamer, je dichter das Erz ist, dauert also bei Magneteisenstein

weit länger als bei Spateisenstein oder Sphärosiderit. Vollständige Oxydation wird jedoch bei Erzen selten erreicht; sie wird um so vollständiger, je grösser die wirksame Oberfläche der Erzstücke ist, je länger die Erhitzung dauert, und je mehr Luft zutritt.

Bei Weissglut giebt das Eisenoxyd Sauerstoff ab, eine Thatsache, die schon lange bekannt ist, und die auch Tholander[1]) experimentell bestätigte. Eisenoxyd wurde durch Glühen in Eisenoxyduloxyd umgewandelt, das in einzelnen Fällen einen noch niedrigeren Sauerstoffgehalt besass, als der mittlere des Magneteisensteins ist. Ja nach R. Åkerman[2]) giebt Eisenoxyd im Kohlensäurestrom schon bei 900° C. einen Teil seines Sauerstoffes ab.

Bei Gegenwart von Reduktionsmitteln erfolgt teilweise Sauerstoffabgabe schon bei Rotglut.

Bei hohen Temperaturen kann sich das Eisen mit Basen verbinden (z. B. mit Kalk). Unter diesen Umständen spielt das Eisenoxyd somit die Rolle einer Säure; es kann daher in Schlacken nur dann auftreten, wenn diese basisch sind, während es um so leichter reduziert wird, je sauerer die Schlacke ist, und bei je höherer Temperatur sie gebildet wurde. Aber selbst basische Schlacken enthalten neben Eisenoxyd noch erhebliche Mengen Eisenoxydul.

2. Eisenhydroxyd kommt mit verschiedenem Wassergehalt vor. Aus den Lösungen der Oxydsalze wird durch Alkalien $Fe_2(OH)_6$ gefällt. Der amorphe, sehr voluminöse Niederschlag hält Alkali zurück, das durch Waschen nicht entfernt werden kann. Bei längerem Stehen unter Wasser verliert er die Hälfte seines Hydratwassers und geht in das krystallinische $H_8Fe_4O_9$ über.[3]) Einige Minuten mit Wasser gekocht, verwandelt es sich in HFe_2O_4, und wenn es tagelang in geschlossenen Röhren auf 160—186° C. erhitzt wird, so verliert es nach Senarmont seinen Wassergehalt ganz.[4])

Natürlich verlieren die Eisenhydroxyde auch ihr Wasser, wenn sie für sich allein erhitzt werden.

1) Experimentelle Untersuchungen über die Reduktion von Eisenerzen. Deutsch von J. v. Ehrenwerth, Wien 1878.

2) Stahl und Eisen 1883, S. 149.

3) Buchner, Gmelins Handbuch 5, S. 198.

4) Ann. de chim. et de phys. 1831, 32, p. 146.

Unterwirft man eine Lösung von sehr basischem Eisenchlorid der Dialyse, so erhält man nach Graham eine fast reine wässerige Lösung von Eisenoxyd von dunkelroter Farbe, die durch Einkochen, durch Zusatz von Spuren an Schwefelsäure, Alkalien u. s. w. zum Coagoliren gebracht wird, und dann nicht mehr in Wasser löslich ist.

Gewöhnlicher Brauneisenstein hat meist die Zusammensetzung $H_6Fe_4O_9$, während den krystallisierten Sorten (Göthit, Rubinglimmer, Nadeleisenstein oder Pyrrhosiderit) die Formel $HFeO_2$ zugeschrieben wird.[1]) Wasserreicheren Erzen (Gelbeisenerze) giebt man die empirische Formel $H_4Fe_2O_5$. Der Rost endlich entspricht meist der Zusammensetzung $H_6Fe_4O_9$, doch kommt auch solcher mit geringerem, ja ohne Hydroxydgehalt vor.

3. Eisenoxyduloxyd wird gewöhnlich als $Fe_3O_4 = Fe_2O_3FeO$ angegeben, doch kommen Eisenoxyduloxyde von sehr verschiedenem Gehalt an Fe_2O_3 bezw. FeO vor. Man kann folgende Haupttypen unterscheiden:

a) Magnetisches Eisenoxyduloxyd, $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 . FeO$,

b) Hammerschlag, Fe_2O_3 bis Fe_8O_9 ($= Fe_2O_3 . 6\,FeO$).

Er ist auch unter dem Namen Eisensinter (Schmiede- oder Walzensinter) und Glühspan bekannt. Die Analyse eines solchen ergab:

äusserste Schicht	Fe_2O_3
mittlere "	$3Fe_2O_3 + 10FeO$
innere "	$Fe_2O_3 + 6FeO$

c) Sammetglühspan: $4Fe_2O_3 + FeO$ ist eine besondere Art Glühspan mit krystallinischem Bruch und Sammetglanz.

d) Glühoxydoxydul: $Fe_6O_7 = Fe_2O_3 . 4FeO$.

Die Erscheinung der sogenannten Anlauffarben (s. Bd. I, S. 74, II, S. 64) beruht gleichfalls auf der Bildung dünner Häutchen von verschiedenen Eisenoxyduloxyden.

4. Eisenhydroxyduloxyd mit etwa 7% Wasser ist in dem grünen Niederschlag enthalten, welchen man durch Fällen von teilweise oxydierten FeO-Salzlösungen mit Laugen erhält. Es ist magnetisch und verliert sein Wasser beim Erhitzen. Es entsteht auch durch Kochen von Eisenfeilspänen mit Wasser und

1) Fittig, Grundriss der unorganischen Chemie, S. 343.

Eisenoxydhydrat, wobei das Wasser unter Entwickelung übelriechenden Wasserstoffgases zersetzt wird.

5. Eisenoxydul, *FeO* spielt namentlich in seinen Verbindungen eine wichtige Rolle. Vom siderologischen Standpunkte ist sein Auftreten in metallischem Eisen (s. I. Teil, S. 234, II. Teil, S. 308, 348, 364) von Wichtigkeit. Das *FeO* ist in geschmolzenem Eisen löslich. Nach Ledebur scheint das Eisen bei seinem Schmelzpunkte jedoch nicht mehr als 1,1 % (entsprechend 0,25 % Sauerstoff) lösen zu können. Bei höheren Temperaturen dürfte jedoch die Löslichkeit eine grössere sein, wie die Aussaigerungen anzudeuten scheinen, die man, namentlich in basischen Materialien, hin und wieder findet.[1]) Weniger löslich scheint das Manganoxydul zu sein, worauf die Zusätze von Ferromangan oder Spiegeleisen zu Bessemer- und Martinchargen beruhen. Das Mangan setzt sich dann in flüssigem Eisen mit dem gelösten Eisenoxydul um, es bildet sich metallisches Eisen und *MnO*, und dieses wird, weil es weniger löslich ist als *FeO*, ausgeschieden. Diese Umsetzung erfolgt jedoch anscheinend nicht vollständig (vermutlich stellt sich ein Gleichgewichtszustand her), denn selbst kohlenstoff- und manganreichere Eisensorten können auch Eisenoxydul enthalten, wie die nachstehenden Untersuchungen von Ledebur zeigen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Kohlenstoff	0,037	0,123	0,050	0,24	0,16	0,12	0,25
Silicium	0,001	0,000	0,000	0,00	0,03	0,00	0,12
Schwefel	0,059	0,093	0,057	0,05	0,06	0,06	0,03
Phosphor	0,058	0,149	0,075	0,08	0,08	0,12	0,28
Mangan	0,080	0,180	0,115	0,12	0,17	0,12	0,37
Kupfer	0,046	0,095	0,061	0,18	0,11	0,02	0,16
Kobalt und Nickel	0,064	0,140	0,110	0,05	0,05	0,03	0,18
Eisenoxydul	1,098	0,837	0,774	0,32	0,32	0,18	0,12

Nachdem wir die Sauerstoffverbindungen des Eisens, welche hier in Frage kommen, kennen gelernt haben, wollen wir die Einwirkung von Sauerstoff auf das metallische Eisen studieren.[2]) Natürlich wirkt der Sauerstoff nicht allein auf das Eisen, sondern auch auf die Begleitstoffe desselben ein, wir müssen daher auch diese hier in Betracht ziehen.

1) Jüptner, Grundzüge der Siderologie, I. Teil, S. 286.

2) Siehe auch im 2. Buche.

Die Einwirkung des Sauerstoffes ist nun, je nach der Temperatur, bei welcher sie stattfindet, eine verschiedene, weshalb wir auch diese zu berücksichtigen haben.

A. Einwirkung des Sauerstoffes auf geschmolzenes Eisen.

Reines geschmolzenes Eisen wird in Berührung mit Sauerstoff (oder Luft) teilweise zu Eisenoxydul oxydiert, das sich in dem geschmolzenen Eisen löst. Schreitet die Oxydation über den Sättigungspunkt des geschmolzenen Metalles mit FeO fort, so wird letzteres abgeschieden und zu Eisenoxyduloxyd oxydiert werden. Erfolgt diese Operation in einem SiO_2-haltigen Gefässe (Ofen oder Tiegel), so wird dieses von dem abgeschiedenen Eisenoxyduloxyd angegriffen und Schlacke gebildet werden.

Bei technischen Eisensorten, die neben dem Eisen noch andere Elemente von teils grösserer, teils kleinerer Oxydierbarkeit enthalten, werden natürlich auch diese an den Oxydationsvorgängen beteiligt sein. Selbstverständlich werden hierbei die am leichtesten oxydierbaren Bestandteile zuerst oxydiert werden, so dass solche Bestandteile die anderen, weniger leicht oxydierbaren, vor der Oxydation zu schützen vermögen.

Dieser Schutz geht jedoch keineswegs so weit, dass beispielsweise das Eisen in einer kohlenstoff-, silicium- und manganhaltigen Legierung nicht früher oxydiert würde, als bis der letzte Rest dieser Begleitstoffe oxydiert worden wäre. Dies rührt teilweise davon her, dass sich diese Oxydationsvorgänge wie alle anderen chemischen Vorgänge nicht momentan vollziehen, dass also die Oxydation der fraglichen Elemente nur verhältnismässig langsam, und zwar um so langsamer durch die Metallmasse fortschreitet, je weniger von dem fraglichen Elemente in der Masse vorhanden ist, in je verdünnterem Zustande es also auftritt; die Hauptursache dieser Erscheinung dürfte aber wohl im Auftreten von Gleichgewichtszuständen zu suchen sein, doch sind diese Verhältnisse so kompliziert, dass ihr Studium zu den schwierigsten Aufgaben der physikalischen Chemie gehört. Dies ist der Grund, warum unsere Kenntnisse in dieser Richtung noch recht mangelhafte sind.

Die eben berührten Ursachen sind es auch, welche das Vorhandensein von Eisenoxydul im Flusseisen erklären, wenn das-

selbe auch gewisse Mengen von Sauerstoff, Silicium und Mangan enthält (siehe die oben mitgeteilten Analysen Ledeburs).

Aber es ist nicht allein unmöglich, ein Element nach dem andern in der Weise zu oxydieren, dass immer erst das eine vollständig oxydiert wird, bevor das andere an die Reihe kommt, sondern es ist sogar auch unmöglich, die Reihenfolge genau anzugeben, in welcher die Oxydation dieser verschiedenen Elemente beginnt, indem diese Reihenfolge je nach verschiedenen Umständen eine verschiedene sein kann. Diese Umstände sind: der Verdünnungsgrad (also das gegenseitige Massenverhältnis, in welchem die zu oxydierenden Körper vorhanden sind), die Temperatur, bei welcher sich die Oxydation vollzieht, und die Gegenwart dritter Körper, welche mit den zu oxydierenden Elementen Verbindungen einzugehen, oder welche die entstandenen Oxyde aufzulösen vermögen, welche also in einer oder der anderen Weise die entstehenden Oxydationsprodukte aus dem Metallbade entfernen.

Den Einfluss der Verdünnung haben wir schon oben erwähnt. Er ist es auch, welcher es unmöglich macht, bei den technischen Prozessen der Eisendarstellung absolut kohlenstofffreies Eisen zu erhalten, da die völlige Verbrennung desselben nur unter gleichzeitiger sehr bedeutender Oxydation (und Verschlackung) des Eisens erreicht werden könnte.

Mit der Temperatur steigt das Vereinigungsstreben (oder richtiger gesagt die Reaktionsgeschwindigkeit) zwischen den im Eisen vorkommenden Elementen und dem Sauerstoff, aber in ungleichem Masse, d. h. bei einem Stoffe rascher als bei einem andern. Besonders rasch steigt die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, so dass beispielsweise beim Bessemerprozess, wenn die Temperatur hoch ist, der Kohlenstoff gleichzeitig mit dem Silicium oxydiert wird, während bei niedrigeren Temperaturen die Oxydation des Siliciums früher beginnt und der Kohlenstoff erst dann oxydiert wird, wenn die Temperatur des Metallbades infolge der Wärmeentwickelung durch Verbrennung von Silicium genügend hoch gestiegen ist.

Einen eben so wichtigen Einfluss übt die Gegenwart eines dritten Körpers aus, der entweder mit den zu bildenden Oxyden eine Verbindung eingehen, oder auf dieselben lösend zu wirken vermag. So geht die Oxydation von Silicium stets mit einer gleich-

zeitigen Oxydation von Mangan oder Eisen Hand in Hand, indem sich eine Schlacke (Eisen- oder Mangan-Silikat) bildet. Bei Gegenwart kieselsäurereicher Schlacke oxydiert sich das Mangan (und Eisen) leicht, indem das gebildete Oxydul sich mit der Kieselsäure verbindet. Bei Gegenwart solcher Schlacken ist man jedoch absolut nicht im stande, Phosphor zu oxydieren, während dies bei Vorhandensein von basischen, namentlich kalkreichen Schlacken leicht gelingt. Bei kieselsäurereichem Ofenzustellungsmaterial oder sauren Schlacken ist der Kohlenstoff schwieriger und weniger vollständig zu oxydieren, also bei basischer Zustellung und basischen Schlacken, weil im ersten Falle das Vereinigungsstreben des Sauerstoffs zum Eisen (bei gleichzeitiger Bildung eines Eisensilikates) weit grösser ist als in letzterem.

Da diese Einflüsse, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, recht bedeutende sind, können wir die Einwirkung des Sauerstoffes auf das flüssige Eisen erst dann eingehender besprechen, wenn wir den Einfluss dritter Körper auf dieselbe näher kennen gelernt haben werden.

Die Einwirkung des Sauerstoffes auf Eisen im teigigen Zustande, welche der eben besprochenen sehr ähnlich ist, wird gleichfalls später zur Behandlung gelangen.

B. Einwirkung des Sauerstoffes auf festes Eisen.

Trockner Sauerstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das metallische Eisen nicht ein. Erst von etwa 200° C. angefangen, macht sich eine oxydierende Wirkung bemerklich, indem sich das Metall mit einer dünnen Oxyduloxydschicht überzieht und demzufolge (Farben dünner Blättchen) eine Färbung annimmt (Anlauffarben, s. Bd. I, S. 74, II, S. 64). Mit steigender Temperatur vergrössert sich die Dicke dieses Überzuges, und die Oberflächenfärbung geht successive von hellgelb in dunkelgelb, braun, rot, violett und blau bis grau über.

Steigt die Temperatur bis zum Glühen, so bildet sich bei Luftzutritt an der Metalloberfläche eine Schicht oxydierten Eisens, die man im allgemeinen als Glühspan bezeichnet. Entsteht dieser Überzug beim Schmieden, so wird er Hammerschlag, entsteht er beim Walzen, so wird er Walzsinter genannt. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Eisenoxyduloxyden, deren Sauerstoffgehalt um so grösser wird, je länger die oxydierende

Einwirkung dauert, und je höher die Temperatur steigt. Dementsprechend ändert sich auch die Farbe des Überzuges von rot (rostfarben) bis schwarz, so dass man aus dieser Farbe auf die Temperatur schliessen kann, bei welcher ein Blech ausgewalzt worden war.

Ledebur[1]) teilt folgende Analysen von Walzsinter und Hammerschlag mit:

	Fe_2O_3	FeO	MnO	SiO_2	P_2O_5	CuO
Schweissstahl . . .	47,48	50,77	0,33	1,03	0,04	0,03
Schweisseisen . . .	45,37	53,62	0,07	0,40	0,58	0,01
" . . .	42,81	56,48	0,11	0,30	0,25	0,04
" . . .	48,74	50,73	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.
Flussstahl	51,85	46,74	0,23	0,80	0,04	0,01
Flusseisen	39,48	60,08	0,43	0,00	0,09	0,05
"	35,97	63,69	0,43	0,00	0,05	0,04
"	37,41	62,32	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.

Der mittlere Eisengehalt aller Proben beträgt 73,74 %, an das Eisen sind 25,44 % Sauerstoff gebunden, so dass wir ungefähr auf die Formel Fe_7O_8 kommen. Aber auch die übrigen Bestandteile des Eisens finden sich im oxydierten Zustande vor, und zwar so ziemlich in demselben Verhältnisse, wie sie im Metalle gegenwärtig waren. Der auffallend hohe Kieselsäuregehalt dürfte nach Ledeburs Vermutung aus den Wänden des Wärmofens oder aus der Flugasche stammen; hingegen ist der Schwefelgehalt des Eisens im Glühspan vollständig verschwunden.

Bei lange fortgesetztem Glühen wird auch der Kohlenstoff oxydiert (Graphit jedoch nicht oder wenigstens nur unbedeutend). Anfangs tritt diese Oxydation mehr an der Oberfläche, später aber auch im Innern des Materiales auf; wir werden auf diese Erscheinung später, bei Besprechung des Glühfrischens näher einzugehen haben.

Unter diesen Umständen werden die Glühspanschichten immer dicker und oxydreicher; das anfangs entstehende Eisenoxyduloxyd verwandelt sich langsam in Oxyd und auch die darunter liegende Metallschicht wird sauerstoffhaltig; das Metall schwillt auf und kann schliesslich vollständig „verbrannt" werden. So enthielt eine von Ledebur untersuchte Platte eines gusseisernen Stubenofens, welche jahrelang oberhalb der Feuerung gelegen und dabei voll-

1) Handbuch d. Eisenhüttenkunde, 4. Aufl., 1. Abteilung, S. 288. — Der Schweissstahl enthielt 0,14 %, der Flussstahl 0,31 % Silicium.

ständig — auch an der Bruchfläche — die rote Farbe des Eisenoxyds angenommen hatte.

Eisen	68,386 %
Mangan	0,033 „
Kupfer, Kobalt, Nickel	0,125 „
Silicium	1,240 „
Schwefel	0,079 „
Phosphor	0,269 „
Arsen	0,056 „
Graphit	0,960 „
Sauerstoff	28,899 „
	100,087 %

Hierbei zeigen sich oft mehrere, deutlich unterscheidbare Schichten und häufig ist eine eigentümliche Wandung der Eisenbestandteile zu beobachten, indem die gebildeten Silikate, Phosphate und Sulfide sich in den an Eisenoxydul reichsten Partien ansammeln. Diese Vorgänge sind deutlich in den nachstehenden Analysen Ledeburs zu erkennen, welche sich auf den eisernen Anker eines Zinkröstofens beziehen, der an seiner Bruchfläche vier scharf voneinander gesonderte Schichten zeigte. Die äussere Schicht war deutlich rot mit ziemlich grossblättrigem Gefüge; die zweite Schicht war etwas dunkler gefärbt, von körnigem Gefüge; die dritte Schicht war blaurot, feinkörnig; im innersten fand sich als vierte Schicht ein seinem Ansehen nach metallischer Kern mit feinkörnigem Gefüge. Die vier Schichten besassen folgende Zusammensetzung:

	Eisenoxyd	Eisenoxydul	Mangan	Phosphor	Silicium	Schwefel
Äusserste Schicht	76,17	23,05	0,33	0,021	0,140	n. best.
Zweite „	28,96	70,60	0,23	0,012	0,047	0,005
Dritte „	18,53	80,05	0,26	0,355	0,192	0,058
	Eisen					
Kern	98,15		0,38	0,204	0,050	0,025
Auf 100 Teile des ursprünglichen Eisens entfallen demnach:						
in der äussersten Schicht	—	—	0,465	0,029	0,194	n. best.
„ „ zweiten „	—	—	0,310	0,016	0,065	0,007
„ „ dritten „	—	—	0,477	0,468	0,226	0,076
Kern	—	—	0,387	0,204	0,050	0,025

Die dritte, an Eisenoxydul reichste Schicht enthält auch die grössten Mengen Phosphor, Silicium und Schwefel. Dass auch der Kern bereits Sauerstoff enthält, lässt sich aus dem geringen Be-

trage schliessen, den die gefundenen Bestandteile ausmachen. Aus der Gewichtsdifferenz würde sich der Sauerstoffgehalt zu 1,191 % berechnen.

Platz[1]) hat unter anderem drei Schichten einer gusseisernen Ofenthür untersucht, die an der bei der Benutzung aussen liegenden Seite mit einer dicken Glühspanschicht bedeckt war. Er fand:

	Eisen	Mangan	Silicium	Phosphor
Im gesunden Teile	90,82 %	0,88 %	2,57 %	1,71 %
In der mittleren verbrannten Schicht	81,25 „	0,77 „	1,87 „	1,05 „
Desgl., auf den Eisengehalt des gesunden Teiles umgerechnet .	—	0,86 „	2,09 „	1,17 „
In der Glühspanschicht	60,84 „	0,78 „	3,88 „	2,81 „
Desgl., auf den Eisengehalt des gesunden Teiles umgerechnet .	—	1,16 „	5,79 „	4,19 „

Eisenoxydul und Eisenoxyd wurden nicht getrennt bestimmt; vermutlich enthielt die mittlere Schicht noch beträchtliche Mengen metallisches Eisen.

Aber auch in einer sogenannten „reduzierenden“ Flamme kann noch Verbrennen des Eisens stattfinden, wie Ledebur[2]) gezeigt hat. Stäbe von Quadrat- und Flacheisen wurden auf einer Seite zum Zwecke des Verbrennens in einem lebhaften Holzkohlenfeuer bis zur beginnenden Schmelzung erhitzt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

		C %	Si %	P %	S %	O %	Mn %	Cu, Co, Ni %
A. Schweissstahl.								
Herdfrischstahl	gesund .	0,807	0,023	0,010	0,003	0,058	0,101	0,045
	verbrannt	0,726	0,026	0,024	0,007	0,039	0,098	0,028
Puddelrohstahl	gesund .	0,832	0,113	0,031	0,007	6,060	0,187	0,045
	verbrannt	0,868	0,081	0,023	0,004	0,054	0,126	0,026
Gärbstahl . .	gesund .	0,827	0,033	0,027	0,004	0,037	0,010	0,053
	verbrannt	0,723	0,033	Spur	0,005	0,043	0,010	0,053
B. Flussstahl.								
Bessemerstahl	gesund .	0,673	0,207	0,066	0,010	0,007	0,478	0,045
	verbrannt	0,681	0,209	0,070	0,015	0,024	0,473	0,084
Tiegelgussstahl	gesund .	0,917	0,098	0,025	0,005	0,045	0,125	0,137
	verbrannt	0,916	0,093	0,025	0,008	0,063	0,150	0,136

1) Stahl und Eisen, 1885, S. 472.

2) „Über das Verbrennen des Stahles“. Sächs. Jahrbuch für Berg- und Hüttenwesen; Stahl und Eisen 1883, S. 502.

Ein weiteres Beispiel bietet die vom Verfasser analysierte Schlacke, welche sich auf einem basischen Stahlingot in einem Gasglühofen bildete.

SiO_2 . .	3,14 %;	darin Sauerstoff . . .	1,67 %
P_2O_5 . .	0,068 „	„ „ . . .	0,039 „
Fe_3O_4 . .	24,77 „	„ „ . . .	6,83 „
FeO . .	68,31 „	„ „ . . .	15,18 „
MnO . .	1,047 „	„ „ . . .	0,232 „
CaO . .	1,03 „	„ „ . . .	0,294 „
MgO . .	0,83 „	„ „ . . .	0,332 „
S . . .	0,021 „	entsprechend Sauerstoff	0,0105 „
Summe:	99,216 %		

Das **Rosten**, d. i. die Oxydation von Eisen bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von Wasser wird an anderer Stelle besprochen werden.

Am Schlusse dieses Kapitels mögen noch die Bildungswärmen der bei der Oxydation technischer Eisensorten wichtigsten Sauerstoffverbindungen zusammengestellt werden:

Anfangszustand	Endzustand	Molekulargewicht	Bildungswärme in kl. Kal.	Aggregat-Zustand	Beobachter
		Eisen:			
$Fe + O$	FeO	72	+ 75,656	fest	Favre und Silbermann
$Fe + O + H_2O$	$Fe(OH)_2$	90	+ 68,28	„	Thomsen
$FeO + H_2O$	$Fe(OH)_2$	90	— 7,376	„	—
$Fe_2(OH)_6 + Fe$	$3Fe(OH)_2$	270	+ 13,7	„	Thomsen
$Fe_2 + 3O$	Fe_2O_3	160	+ 210,08	„	Favre und Silbermann
$2FeO + O$	Fe_2O_3	160	+ 60,90	„	Desgl.
$2Fe + 3O + 3H_2O$	$Fe_2(OH)_6$	214	+ 191,15	„	Thomsen
$2Fe(OH)_2 + O + H_2O$	$Fe_2(OH)_6$	214	+ 54,59	„	„
$Fe_2O_3 + 3H_2O$	$Fe_2(OH)_6$	214	— 18,93	„	—
$3Fe + 4O$	Fe_3O_4	232	+ 269	„	Berthelot
$FeO + Fe_2O_3$	Fe_3O_4	232	+ 9,0	„	„
$3FeO + O$	Fe_3O_4	232	+ 45,23	„	—
		Mangan:			
$Mn + O$	MnO	71	+ 99,9	fest	Jahn
$Mn + O + H_2O$	$Mn(OH)_2$	89	+ 94,8	„	Thomsen
$MnO + H_2O$	$Mn(OH)_2$	89	— 5,1	„	—
$Mn + O_2 + H_2O$	$MnO_2.H_2O$	105	+ 116,3	„	Thomsen
$Mn(OH)_2 + O$	$MnO_2.H_2O$	105	+ 21,56	„	„
$MnO + O$	MnO_2	87	+ 26,66	„	—

Anfangszustand	End-zustand	Molekular-gewicht	Bildungs-wärme in kl. Kal.	Aggregat-zustand	Beobachter
			Aluminium:		
$2Al + 3O$	Al_2O_3	103	$+ 391,6$	fest	Jahn
$2Al + 3O$	Al_2O_3	103	$+ 383,4$	"	Berthelot
$2Al + 3O + 3H_2O$	$Al_2(OH)_6$	157	$+ 388,9$	"	Thomsen
$Al_2O_3 + 3H_2O$	$Al_2(OH)_6$	157	$+ 2,7$	"	—
$Al_2O_3 + 3H_2O$	$Al_2(OH)_6$	157	$- 5,5$	"	—
$Al_2 + 3O_2 + 3H_2$	$Al_2(OH)_6$	157	$+ 594,0$	"	Thomsen
			Kohlenstoff:		
C (Diamant) $+ O$	CO	28	$+ 25,8$	gasf.	Favre
C (amorph) $+ O$	"	28	$+ 28,8$	"	"
C (amorph) $+ O$	"	28	$+ 29,0$ [1]	"	Thomsen
C (amorph) $+ O$	"	28	$+ 29,29$ [2]	"	"
$CO + O$	CO_2	44	$+ 68,2$	"	Berthelot
$CO + O$ (bei 3000°)	"	44	$+ 37,0$	"	"
$CO + O$ (bei 4500°)	"	44	$+ 28,0$	"	"
$CO + O$ [1]	"	44	$+ 67,96$	"	Thomsen
$CO + O$ [2]	"	44	$+ 67,67$	"	"
C (Diamant) $+ O_2$	"	44	$+ 93,24$	"	Favre
C (amorph) $+ O_2$	"	44	$+ 96,97$	"	"
C (Graphit) $+ O_2$	"	44	$+ 93,56$	"	"
C (Hochofengraphit) $+ O_2$	"	44	$+ 96,56$	"	"
C (Retortengraphit) $+ O_2$	"	44	$+ 93,14$	"	"
C (Zuckerkohle) $+ O_2$	"	44	$+ 96,48$	"	"
C (Diamant) $+ O_2$	"	44	$+ 94,31$	"	Berthelot
C (Holzkohle) $+ O_2$	"	44	$+ 97,64$	"	"
C (Hochofengraphit) $+ O_2$	"	44	$+ 94,81$	"	"
C (Holzkohle) $+ O_2$	"	44	$+ 97,24$	"	Scheurer-Kestner
C (Zuckerkohle) $+ O_2$	"	44	$+ 95,78$	"	Schwackhöfer
			Phosphor:		
$2P + 5O$	P_2O_5	142	$+ 369,9$	fest	Thomsen
$2P + 5O$	P_2O_5	142	$+ 405,5$	gelöst	"
$2P + 5O + 3H_2O$	$2PO_4H_3$	196	$+ 400,0$	fest	"
$2P + 5O + 3H_2O$	$2PO_4H_3$	196	$+ 404,5$	gelöst	"
			Silicium:		
Si (amorph.) $+ O_2$	SiO_2	60	$+ 219,2$	fest	Troost und Hautefeuille
Si (krist.) $+ O_2$	"	60	$+ 211,1$	"	Desgl.
Si (amorph) $+ O_2$	"	60	$+ 207,4$	gelöst	Berthelot
			Schwefel:		
$S + 2O$	SO_2	64	$+ 71,08$	gasf.	Thomsen
"	"	64	$+ 77,28$	gelöst	"

1) Bei konstantem Druck.

2) Bei konstantem Volum.

Anfangszustand	End-zustand	Molekular-gewicht	Bildungs-wärme in kl. Kal.	Aggregat-zustand	Beobachter
			Wasserstoff:		
$H_2 + O$	H_2O	18	+ 69,17	flüss.	Dulong
"	"	18	+ 69,584	"	Hess
$H_2 + O$ 1)	"	18	+ 68,43	"	Andrews
$H_2 + O$ 2)	"	18	+ 67,616	"	"
"	"	18	+ 68,924	"	Favre und Silbermann
$H_2 + O$	"	18	+ 69,332	flüss.	Grassi
"	"	18	+ 67,106	"	Joule
"	"	18	+ 68,36	"	Thomsen
"	"	18	+ 69,2	"	Berthelot
$H_2 + O$ 1)	"	18	+ 68,54	"	C. v. Than
$H_2 + O$ 1)	"	18	+ 68,742	"	"
$H_2 + O$ 2)	"	18	+ 67,726	"	"
$H_2 + O$ 2)	"	18	+ 67,928	"	"
$H_2 + O$	"	18	+ 68,252	"	Schuller und Wartha
$H_2 + O$ 1)	"	18	+ 69,136	"	Witz
$H_2 + O$ 2)	"	18	+ 68,322	"	"
$H_2 + O$ bei 2000°	"	18	+ 50,6	gasf.	Berthelot und Vielle
$H_2 + O$ bei 4000°	"	18	+ 37,0	"	Desgl.

Zweites Kapitel.

Verhalten der Sauerstoffverbindungen des Eisens gegen reduzierende Agentien.

Wir haben schon in der Einleitung gesehen, dass Eisenoxyduloxyd bei Rotglut durch Wasserstoffgas reduziert wird:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O.$$

Diese Reaktion ist aber eine umkehrbare, d. h. es wird andererseits auch metallisches Eisen beim Überleiten von Wasserdampf unter Freiwerden von Wasserstoff in Fe_3O_4 umgewandelt:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Man stellt sich den thatsächlichen Vorgang nun so vor, dass beide Prozesse gleichzeitig so lange nebeneinander verlaufen, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Dieses Gleichgewicht bezieht sich jedoch nur auf das Mischungsverhältnis zwischen Wasserdampf und Wasserstoff in den Gasen und ist von den vorhandenen Mengen an metallischem und oxydiertem Eisen unabhängig. Man kann sich dies

1) Bei konstantem Druck.

2) Bei konstantem Volum.

auch in folgender Weise zurechtlegen: hat man ein Gemenge von Wasserdampf und Wasserstoff von solcher Zusammensetzung, die für eine bestimmte Temperatur dem Gleichgewichtszustande entspricht, und leitet dieselbe bei der fraglichen Temperatur über metallisches Eisen oder über Sauerstoffverbindungen desselben, so wird weder ersteres oxydiert, noch werden letztere reduziert. Enthält das Gasgemenge mehr Wasserdampf als dem Gleichgewichtszustande entspricht, so wird es das metallische Eisen oxydieren, enthält es hingegen mehr Wasserstoff, so wird es auf die Sauerstoffverbindungen des Eisens reduzierend wirken.

Ausser dem Wasserstoff wirken bei den metallurgischen Operationen als Reduktionsmittel, und zwar in noch hervorragenderem Masse als dieses, fester Kohlenstoff und Kohlenoxyd, ferner in weniger ausgedehntem Masse Cyanverbindungen und Kohlenwasserstoffe.

Technisch ist, wie schon erwähnt, von besonderer Wichtigkeit die Reduktion der Sauerstoffverbindungen des Eisens durch festen Kohlenstoff und durch Kohlenoxyd, weshalb wir diese beiden Vorgänge in erster Linie betrachten wollen.

Wir wollen zunächst von dem Auftreten von Gleichgewichtszuständen absehen und annehmen, dass die Reduktion sowohl durch elementaren Kohlenstoff, als auch durch Kohlenoxyd glatt und vollständig verlaufe.

Betrachten wir den Fall zunächst vom rein thermochemischen Standpunkte aus, so können wir den zur Reduktion von 1 kg metallischem Eisen erforderlichen Wärmebedarf für die wichtigsten Fälle in folgender Weise einfach berechnen:

1. Reduktion von Eisenoxydul durch elementaren Kohlenstoff:

Reaktionsgleichung	FeO +	C =	Fe +	CO
Mengen in Kilogramm	72 +	12 =	56 +	28
Bildungswärme in Kalorien	— 75656 Kal.		+ 29000 Kal.	
oder für	$^9/_7$ kg +	$^3/_{14}$ kg =	1 kg +	$^1/_2$ kg
Wärmetönung	— 1350 Kal.		+ 518 Kal.	

Somit sind zur Reduktion von 1 kg Eisen aus Eisenoxydul mit Hilfe von elementarem Kohlenstoff 1350 — 518 = 832 Kalorien aufzuwenden.

2. Reduktionen von Eisenoxydul durch Kohlenoxyd:

Reaktionsgleichung . .	FeO +	CO =	Fe +	CO_2
Bildungswärme . . .	— 75656	— 29000		+ 96970 Kal.
oder pro . . .	$^9/_7$ kg +	$^1/_2$ kg =	1 kg +	$^{11}/_{14}$
Wärmetönung . .	— 1350	— 518		+ 1731

Somit Wärmeaufwand pro 1 kg reduziertes Eisen = 1350 + 518 — 171 = **137** Kalorien.

3. Reduktionen von Eisenoxyduloxyd durch elementaren Kohlenstoff:

Reaktionsgleichung . .	$Fe_3O_4 + C_4 = Fe_3 + 4\,CO$
Mengen in Kilogramm .	232 + 45 = 168 + 112
oder	$^{29}/_{41}$ + $^{6}/_{21}$ = 1 + $^{14}/_{21}$
Wärmetönung	— 1650 Kal. + 707 Kal.

Die Reduktion von 1 kg metallischem Eisen erfordert somit einen Wärmeaufwand von 1650 — 707 = **943** Kalorien.

4. Reduktion von Eisenoxyduloxyd durch Kohlenoxyd:

Reaktionsgleichung .	$Fe_3O_4 + 4\,CO = Fe_3 + 4\,CO_2$
Mengen in Kilogramm	232 + 112 = 168 + 176
oder	$^{29}/_{41}$ + $^{14}/_{21}$ = 1 + $^{22}/_{21}$
Wärmetönung . . .	— 1650 Kal. + 1603 Kal.

Zur Reduktion von 1 kg metallischem Eisen sind somit 1650 — 1603 = **47** Kalorien aufzuwenden.

5. Reduktion von Eisenoxyd durch elementaren Kohlenstoff:

Reaktionsgleichung . .	$Fe_2O_3 + C_3 = Fe_2 + 3\,CO$
Mengen in Kilogramm .	160 + 36 = 112 + 84
oder	$^{10}/_{7}$ + $^{9}/_{28}$ = 1 + $^{21}/_{28}$
Wärmetönung	— 1800 Kal. + 742 Kal.

Zur Reduktion von 1 kg metallischem Eisen müssen daher von aussen 1800 — 742 = **1058** Kalorien zugeführt werden.

6. Reduktion von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd:

Reaktionsgleichung .	$Fe_2O_3 + 3\,CO = Fe_2 + 3\,CO_2$
Mengen in Kilogramm	160 + 84 = 112 + 132
oder	$^{10}/_{7}$ + $^{21}/_{28}$ = 1 + $^{33}/_{28}$
Wärmetönung . .	— 1800 Kal. + 1801 Kal.

Bei der Reduktion von 1 kg Eisen und Eisenoxyd mit Hilfe von Kohlenoxyd ist keine fremde Energie erforderlich (die Rechnung giebt sogar einen Wärmegewinn von 1 Kalorie).

Die Zusammenstellung der vorstehenden Berechnungen ergiebt:

Wärmetönung in Kalorien bei der Reduktion von 1 kg metallischem Eisen		
aus	mit	
	C	CO
FeO	— 832	— 137
Fe_3O_4	— 943	— 47
Fe_2O_3	— 1058	+ 1

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich:

1. Dass die Reduktion gleicher Mengen Eisen aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Kohlenoxyd in allen Fällen einen erheblich geringeren Wärmeaufwand erfordert als jene durch elementaren Kohlenstoff; dass also beim Hochofenprozesse die sogenannte direkte Reduktion durch Kohlenstoff möglichst vermieden werden muss;

2. dass bei der Reduktion durch Kohlenoxyd um so weniger Wärme von aussen zugeführt zu werden braucht, je mehr Sauerstoff das zu reduzierende Erz enthält, dass also eine möglichst vollständige oxydierende Röstung der im Hochofen zu verblasenden Erze vorteilhaft ist, und

3. dass bei der direkten Reduktion (durch elementaren Kohlenstoff) um so mehr Wärme von aussen zugeführt werden muss, je höher die zu reduzierende Oxydationsstufe des Eisens ist. In dieser Richtung ist es für den Hochofenprozess vorteilhaft, dass die Reduktion durch elementaren Kohlenstoff höhere Temperaturen erfordert als jene durch Kohlenoxyd, da infolgedessen das Erz im Hochofen, wenn nicht vollständig, doch schon zum grössten Teile durch Kohlenoxyd reduziert sein wird, wenn die direkte Reduktion durch Kohlenstoff beginnt.[1])

4. Vom stichiometrischen Standpunkte aus ist es natürlich vollkommen gleichgültig, ob die Reduktion durch Kohlenstoff oder Kohlenoxyd erfolgt, da in beiden Fällen für 1 kg reduziertes Eisen dieselbe Menge Kohlenstoff erforderlich ist.

---

1) Aus der vorstehenden Zusammenstellung ergiebt sich, dass zur Reduktion der einem Kilogramm-Eisen entsprechende Mengen von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 zu Fe_3O_4, bezw. FeO folgende Wärmemengen aufzuwenden sind:

Wärmemengen in Kalorien erforderlich zur Reduktion			
von	zu	mit C	mit CO
Fe_2O_3	Fe_3O_4	95	48
"	FeO	226	138
Fe_3O_4	FeO	111	90

5. Hingegen wächst natürlich die Menge des zur Gewinnung von 1 kg Eisen erforderlichen Kohlenstoffes mit dem Sauerstoffgehalte des zu reduzierenden Oxydes und beträgt

für FeO : $^3/_{14}$ kg = 0,2143 kg
" Fe_3O_4 : $^6/_{21}$ " = 0,2857 "
" Fe_2O_3 : $^9/_{28}$ " = 0,3214 "

Aber ausser den bei der Reduktion direkt aufzuwendenden Energiemengen (also Kalorien) müssen wir auch die Temperaturen in Betracht ziehen, bei welchen sich die Reduktion vollzieht.

Nach Lowthian Bell[1]) geben geröstete Clevelanderze schon bei 200° C. eine sehr geringe Menge Sauerstoff ab; bei 227° wurden dem Erze innerhalb einer Stunde nur etwa 0,25 % des darin enthaltenen Sauerstoffes entzogen. Mit der Temperatur steigt jedoch die reduzierende Kraft des Kohlenoxydes. So wird nach Richard Åkerman[2]) Fe_2O_3 bei 400—450° C. zu Fe_3O_4 reduziert, ja nach Wiborgh[3]) kann nach hinreichend langer Einwirkung bei dieser Temperatur sogar Fe_6O_7 entstehen.

Metallisches Eisen entsteht nach Åkerman[4]) sowie nach Peter Tunner erst bei mindestens 900°, während es nach Wiborgh bei 700° neben Fe_6O_7 auftreten kann. Im Durchschnitt kann man also die zur Reduktion von metallischem Eisen erforderliche Minimaltemperatur mit 800° C. annehmen.[5])

Nun entsteht bei der Reduktion des Eisens aus seinen Oxyden mittels Kohlenoxyd Kohlensäure, z. B.

$$Fe_3O_4 + 4CO = Fe_3 + 4CO_2,$$

während andererseits bei derselben Temperatur auch der umgekehrte Vorgang stattfinden kann:

$$Fe_3 + 4\,CO_2 = Fe_3O_4 + 4CO.$$

So wird z. B. reine Kohlensäure, wenn sie bei 417° C. über Eisenschwamm geleitet wird, fast vollständig zu CO reduziert.

---

1) Principles of the manufacture of iron and steel und Jour. Iron Steel Inst., 1872, I., p. 43.

2) Stahl und Eisen 1883, S. 149.

3) l. c. 1897, S. 804, 858.

4) l. c.

5) Nach Boudouard scheint die Reduction schon früher einzutreten.

Wir haben es somit mit zwei entgegengesetzten Vorgängen zu thun, die bei derselben Temperatur gleichzeitig verlaufen, was man bekanntlich in folgender Weise bezeichnet:

$$Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows Fe_3 + 4\,CO_2.$$

Alle derartigen, gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktionen führen, wie schon erwähnt, zu Gleichgewichtszuständen, welche von der Temperatur (und bei Gasen und Flüssigkeiten auch vom Druck) abhängig sind.

In diesem Sinne hat Lowthian Bell[1]) die Mengungsverhältnisse von CO und CO_2 ermittelt, welche bei verschiedenen Temperaturen sowohl auf metallisches Eisen, als auch auf die Eisenoxyde nicht einwirken, also diesem Gleichgewicht entsprechen und er fand folgende Werte:

Weissglut . . .	(1200° C.) . . .	100 Vol. CO +	11 Vol. CO_2
Helle Rotglut .	(840° „) . . .	100 „ „ +	47 „ „
Dunkle „ . .	(570° „) . . .	100 „ „ +	150 „ „

oder:

bei 1200° C. . .	90,1 Volumproz. CO +	9,9 Volumproz. CO_2
„ 840° „ . .	68,0 „ „ +	32,0 „ „
„ 570° „ . .	40,0 „ „ +	60,0 „ „

Wenn man daher irgend ein Eisenoxyd mit CO zu metallischem Eisen oxydieren will, so ist es unbedingt nötig, einen Überschuss von Kohlenoxyd anzuwenden, weil sonst die gebildete Kohlensäure wieder oxydierend auf das reduzierte Eisen wirken und eine vollständige Reduktion unmöglich sein würde. Richard Åkerman[1]) hat nun gefunden, dass zu diesem Zwecke neben dem zur Reduktion verwendeten Volum mindestens noch eine doppelt so grosse Menge von überschüssigem Kohlenoxyd vorhanden sein muss, so dass man für den günstigsten Verlauf des Reduktionsprozesses mit Kohlenoxyd die Gleichung:

$$FeO + 3\,CO = Fe + CO_2 + 2\,CO$$

(oder eine ähnliche für andere Oxydationsstufen) aufstellen kann.[2])

Dieser Überschuss an Kohlenoxyd wirkt allerdings ungünstig, weil er einen grösseren Brennstoffaufwand bedingt als den stichiometrischen Verhältnissen entspricht. Die Sache ist jedoch nicht so gefährlich, als sie auf den ersten Blick aussieht, weil ja das

1) l. c.

2) Weitere Betrachtungen über diese Gleichgewichtsvorgänge folgen im 2. Buche.

Eisen durch den Prozess nicht allein zu Metall reduziert, sondern — ebenso, wie die vorhandene Gangart und die Zuschläge (welche mit der Gangart die Schlacke bilden) geschmolzen werden muss.

Um 1 kg Roheisen von 0° C. zu schmelzen, müssen demselben je nach seinem Kohlenstoffgehalte 260 bis 360 Kalorien (also im Mittel etwa 310 Kalorien) zugeführt werden.

Gehen wir nun von dem günstigsten Falle aus, nämlich von der Gleichung:

$$Fe_2O_3 + 9\,CO = Fe_2 + 3\,CO_2 + 6\,CO$$

oder in Kilogrammen

$$^{10}/_7 \text{ kg} + {}^{63}/_{28} \text{ kg} = 1 \text{ kg} + {}^{33}/_{28} \text{ kg} + {}^{42}/_{28} \text{ kg}.$$

Dieser Prozess verläuft, wie wir früher gesehen haben, nahezu ohne jeden Wärmeverbrauch oder Wärmegewinn. Hingegen mussten die $^{63}/_{28}$ kg Kohlenoxyd, die hierbei in Verwendung kommen, früher durch Verbrennung von etwa $^{27}/_{28}$ kg Kohlenstoff nach der Gleichung:

$$C + O = CO$$

gebildet worden sein. Da nun bei diesem Vorgange für je 1 kg Kohlenstoff 1060 Kalorien frei werden, geben obige $^{27}/_{28}$ kg offenbar 1022 Kalorien.

Davon werden zum Schmelzen des gebildeten Roheisens etwa 310 „

verbraucht, so dass noch 712 Kalorien

übrig bleiben, welche sowohl zur Erwärmung des Fe_2O_3 ($^{10}/_7$ kg) als der $^{63}/_{28}$ kg erforderlichen Kohlenoxydes, als endlich des von der vorhergehenden Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd mit Luft herrührenden Stickstoffes (etwa 4,3 kg) nutzbringend verwendet werden können, ja zu diesem Zwecke nicht einmal hinreichen, wie folgende Betrachtung zeigt.

Für 1 kg Eisen, das aus Fe_2O_3 reduziert werden soll, benötigen wir nach obigem:

$^{10}/_7$ = 1,43 kg Fe_2O_3
$^{63}/_{28}$ = 2,25 „ CO, welches aus
0,98 „ C und aus
1,27 „ O entstanden sind. Letzteres stammt aus Luft, welche mit sich bringt:
4,23 „ N.

Sehen wir von der Erwärmung des Fe_2O_3 ganz ab, so haben wir pro 1 kg reduziertes Eisen an Gasen:

2,25 kg CO + 4,23 kg N_2 = 6,48 kg, welche mindestens bis zur Reduktionstemperatur (800° C.) oder bis zur Schmelztemperatur des Roheisens (ca. 1100 – 1250° C.) zu erwärmen sind. Nehmen wir nur die Erwärmung auf 800° C. an, so haben wir:

Gas	kg	× spez. Wärme	= Wärme-Kap.	Temp. ° C.	Wärmebedarf, Kal.
CO	2,25	× 0,2479	= 0,5578		
N_2	4,23	× 0,2440	= 1,0321		
	6,48		= 1,5899	× 800° C.	= 1272 Kalorien.

Wir brauchen somit für die Erwärmung auf nur 800° C. allein 1272 Kalorien, während uns von der Kohlenoxydbildung her nur 712 Kalorien übrig bleiben, und hierbei haben wir noch auf die Erwärmung des Erzes und die verschiedenen unvermeidlichen Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung sowie durch die Temperatur der entweichenden Gase gar keine Rücksicht genommen.

Wir müssen somit auf jeden Fall dem Prozesse noch weitere Wärme von aussen zuführen. Diese Wärmezufuhr kann nun bewirkt werden:

a) indem man unmittelbar im Ofen eine grössere Kohlenstoffmenge verbrennt, also mit einem Überschusse an Kohlenoxydgas arbeitet, oder

b) indem man die kohlenoxydreichen Abgase des Prozesses in geeigneten Apparaten verbrennt und die so gewonnene Wärme in der Weise wieder nutzbar macht, dass man den für den Prozess benötigten Gebläsewind damit vorwärmt (Winderhitzer).

Aus diesen Betrachtungen, die jedoch nur ein ungefähres Bild der im Hochofen herrschenden Verhältnisse geben sollen, lässt sich erkennen, in welcher Weise die Winderhitzung von Nutzen sein kann, aber auch, dass es eine Grenze giebt, über welche hinaus durch die Winderhitzung kein weiterer Nutzen mehr geschaffen werden kann.

Es dürfte dem Leser aufgefallen sein, dass wir früher, bei Vergleichung der Reduktion mit elementarem Kohlenstoff und mit Kohlenoxyd in letzterem Falle zur Bildung von Kohlensäure kamen, während wir in ersterem Falle nur die Bildung von Kohlenoxyd voraussetzten. Nach dem eben Gesagten könnte ja auch in diesem Falle ein Gemenge von etwa 1 Volum Kohlen-

säure mit 2 Volumen Kohlenoxyd entstehen, wodurch sich die Verhältnisse für den direkten Reduktionsprozess natürlich weit günstiger gestalten würden.

Die metallurgischen Lehrbücher weisen hier darauf hin, dass die bei der Reaktionstemperatur etwa auftretende Kohlensäure den stets im Überschusse vorhandenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrennen würde, nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Dieser Vorgang beginnt sich schon unter 500° C. zu vollziehen und geht bei etwa 1000° C. vollständig vor sich. Er wird somit auch schon bei der Reduktion mit Kohlenoxyd (Reduktionstemperatur gewöhnlich mindestens 800°) in beträchtlichem Masse erfolgen und bei der direkten Reduktion mit festem Kohlenstoff (bei welchem die Reduktionstemperatur wahrscheinlich höher liegt) noch mehr vorherrschen.

Hingegen würde bei der direkten Reduktion allerdings theoretisch kein Überschuss des Reduktionsmittels erforderlich sein, weil ja das gebildete Kohlenoxyd auf das ausreduzierte metallische Eisen nicht oxydierend wirkt. Allein auch in diesem Falle muss Eisenoxyd und Kohlenstoff mindestens auf die Reduktionstemperatur (wenn nicht auf die Schmelztemperatur des gebildeten Roheisens) erhitzt werden. Setzen wir erstere nur auf 800° C. (wie im vorigen Falle) und sehen wir (um den Vergleich mit dem früheren Falle zu vereinfachen) von der Erwärmung des Eisenoxydes ganz ab, so brauchen wir zur Erwärmung von

$^9/_{28}$ kg Kohlenstoff von 0° C. auf 800° C.

kg × spez. Wärme (von 0° bis 800°)	= Wärme-Kapaz.	× Temp.	= Kalorien.
$^9/_{28}$ × 0,40	= 0,129	× 800	= 103,2

wozu, wie wir früher gesehen haben, für die Reduktion selbst noch 1058,00

kommen, so dass wir von aussen 1161,2

zuführen müssten, während bei der Reduktion durch Kohlenoxyd (wie die früheren Rechnungen zeigten) 1272,00

nötig wären.

Diese Rechnung weist allerdings zu Gunsten der direkten Reduktion einen Wärmegewinn von etwa 110 Kalorien nach, der jedoch in Wirklichkeit nicht zu erreichen ist, weil ja das bei dem Prozesse gebildete Kohlenoxyd gleichfalls mit einer Temperatur von 800° C. entweichen und daher

$$\frac{21}{28} \times 0{,}2479 \times 800 = 116{,}7 \text{ Kalorien}$$

dem Prozesse entziehen würde, so dass sich der Wärmebedarf bei direkter Reduktion auf $1161{,}2 + 116{,}7 = 1277{,}9$ Kal. (gegen 1272 Kal. bei der Reduktion mit Kohlenoxyd) stellen würde.

Liegt jedoch die Reduktionstemperatur bei Anwendung festen Kohlenstoffes, wie wahrscheinlich, höher (etwa bei 1000°), so haben wir:

Zur Erwärmung des Kohlenstoffes:

$\frac{9}{28} \times 0{,}47 \times 1000$	151,00 Kal.
Zur Reduktion selbst erforderlich	1058,00 „
Das entweichende Kohlenoxydgas entführt $\frac{21}{28} \times 0{,}2479 \times 1000$	186,00 „
Somit Gesamtwärmebedarf	1395,00 Kal.
während die Reduktion mit Kohlenoxyd an fremder Energie nur	1272,00 „
erfordert.	

Wir haben früher die Reaktion

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

erwähnt und gefunden, dass dieselbe schon unter 600° C. aufzutreten beginnt, mit steigender Temperatur immer mehr hervortritt und bei 1000° sich vollständig vollzieht. Bei derselben Temperatur, namentlich aber zwischen etwa 300° und 500° findet nun die Reaktion auch in entgegengesetzter Richtung statt, d. h. das Kohlenoxyd verwandelt sich unter Abscheidung von Kohlenstoff in Kohlensäure. Wir haben es somit wieder mit einer umkehrbaren Reaktion zu thun, die zu einem Gleichgewichtszustande führt. Da nun bei niederen Temperaturen die Kohlensäure, bei höheren aber das Kohlenoxyd vorwaltet, muss erstere bei niederen, letztere bei höheren Temperaturen die stabilere Verbindung sein; eine Schlussfolgerung, die durch die mit steigender Temperatur fortschreitende Dissociation der Kohlensäure ($CO_2 = CO + O$) bestätigt wird.

Drittes Kapitel.

Gleichgewichtserscheinungen bei den Reduktionsprozessen (Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenstoff).

Wir haben schon am Anfange des vorigen Kapitels (S. 25) bei Besprechung der Reduktion von Eisenoxyduloxyd durch Wasserstoff und der Oxydation von metallischem Eisen durch Wasserdampf gesehen, dass sich bei derartigen umkehrbaren Prozessen zwischen den gasförmigen Reaktionsprodukten ein Gleichgewichtszustand herstellt, der von den vorhandenen Mengen der an der Reaktion beteiligten festen Stoffe unabhängig ist.

Ein eben solches Gleichgewicht haben wir auch bei der Reduktion von Eisen-Sauerstoffverbindungen mit Kohlenoxyd kennen gelernt. Bei der hervorragenden praktischen Wichtigkeit der Reduktion durch Kohlenoxyd wollen wir die einschlägigen Verhältnisse näher kennen lernen.

Zu diesem Zwecke müssen wir zunächst die Dissociation von Kohlenoxyd studieren, welche sich nach der Gleichung

$$2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

vollzieht. Diese Reaktion ist aus dem Grunde von besonderer Wichtigkeit, weil wir es bei allen hüttenmännischen Reduktionsprozessen, die sich bei Gegenwart eines Kohlenstoff-Überschusses vollziehen, mit dem Gleichgewichte zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure und festem Kohlenstoff zu thun haben.

Diese Reaktion ist umkehrbar und führt somit zu einem Gleichgewichte. Ihre Existenz wurde zuerst von Henry Sainte-Claire Deville[1]) nachgewiesen. Er sagt darüber:[2]) „Es ergiebt sich daraus, dass sich das Kohlenoxyd, selbst bei Gegenwart von Kohlenstoff, teilweise in Kohlensäure umwandelt. Wenn man in eine tarierte Glasröhre eine gewogene Menge von Russ bringt, der lange Zeit in einem Kohlenoxydstrom ausgeglüht wurde, und über denselben völlig reines Kohlenoxydgas streichen lässt, das austretende Gas aber durch Barytwasser oder Kalilauge leitet, so findet man, dass das Gewicht des Russes erheblich zunimmt in-

1) Compt. Rend. LIX, p. 873; LX, p. 317.

2) Leçons sur la dissociation, professés en 1864 devant la société chimique de Paris, p. 324.

dem sich Kohlenstoff ablagert, während gleichzeitig eine entsprechende Menge von Kohlensäure gebildet und im Absorptionsgefässe zurückgehalten wird. Diese Dissociation ist bei der Temperatur des schmelzenden Glases sehr gering, und doch muss diese Temperatur erreicht werden, was die Operation sehr heikel macht. Auch erhielt ich im Verlauf mehrerer Stunden nur 4 mg Russ abgeschieden, während 18 mg Kohlensäure absorbiert wurden. Vertauscht man jedoch die Glasröhre mit einer Porzellanröhre, und begnügt man sich die Kohlensäure zu wägen, so kann man bei einer unter dem Schmelzpunkte des Silbers liegenden Temperatur sehr rasch mehrere Decigramm Kohlensäure erhalten, wenn man 10 bis 15 Liter reines Kohlenoxydgas über den Russ leitet. Man kommt so zu der scheinbar paradoxen Erscheinung, dass sich Kohlenoxyd in Berührung mit rotglühendem Kohlenstoff teilweise in Kohlensäure umwandelt."

Der elektrische Funke bewirkt eine ganz ähnliche Erscheinung wie die Wärme, weil das durch den elektrischen Funken hoch erhitzte Gas eine plötzliche Abkühlung erfährt, so dass eine Rückbildung von Kohlenoxyd ausgeschlossen ist. „Bringt man in ein Eudiometer 220 Vol. reines Kohlenoxyd und lässt man 72 Stunden lang den elektrischen Funken durchschlagen, so vermindert sich das Volum auf 217 bis 217,5. Das Gas enthält dann, wie sich mit Kalilauge nachweisen lässt, 5 Vol. Kohlensäure, so dass durch den elektrischen Funken nur $\frac{22}{1000}$ der Gesamtkohlenoxydmenge zerlegt wurden. Die Dissociations-Spannung des Kohlenoxydes ist daher bei einer stark erhöhten Temperatur ausserordentlich gering . . . .".[1]) Nach Deville könnte der elektrische Funke zur Messung der Dissociationserscheinung benutzt werden, wenn die Temperatur bekannt wäre, welche den Gasteilchen durch denselben mitgeteilt wird.

Eisen scheint, besonders in feiner Verteilung, die Zerlegung des Kohlenoxydes durch die Wärme zu begünstigen. Stammer[2]) war der erste, der beobachtete, dass sich, wenn Kohlenoxyd bei einer unter dem Erweichungspunkte des Glases liegenden Temperatur über Eisenoxyd streicht, neben dem reduzierten Eisen eine

---

1) Leçons, p. 325.
2) Pogg. Ann. 1851, S. 136; 1853, S. 135.

beträchtliche Menge von voluminösem Kohlenstoff abscheidet, der das Eisen gleichförmig imprägniert.

Caron[1]) hat ähnliche Beobachtungen gemacht.

Unter dem Erweichungspunkte des Glases arbeitend, erhielt er folgende Resultate:

Eisenoxyd (aus Oxalat) verwendet	1,000 g
Nach der Reduktion mit Wasserstoff	0,700 „
1 Stunde in Kohlenoxyd erhitzt	0,928 „
7 Stunden in Kohlenoxyd erhitzt	3,170 „

Die Gewichtszunahme rührt vom Kohlenstoff und Sauerstoff, möglicherweise auch vom Kohlenoxyd her.

Nickel verhält sich wie Eisen.

Im Gegensatze zu Deville und Gmelin glaubt Lowthian Bell, dass die Wärme allein keine Dissociation des Kohlenoxydes verursache. Nach ihm hätte Deville den Kohlenstoff aus dem Kohlenoxydgase an einem Punkte abgeschieden, wo die Wiederoxydation desselben nicht mehr möglich gewesen sei. Um die Erscheinung zu ermöglichen, sei die Gegenwart von Metalloxyden erforderlich; die Oxyde von Eisen, Nickel und Kobalt gäben die besten Resultate.

Mit anderen Metalloxyden hat L. Bell bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkt von Zink und Rotglut folgende Resultate erhalten:

1. mit Titan: das Metall erschien mit Kohlenstoff imprägniert;
2. mit Kupfer und Blei: keine Kohlenstoff-Abscheidung und Reduktion des Oxydes zu Metall;
3. mit Mangan: keine Kohlenstoffabscheidung und Reduktion zu MnO;
4. mit Zink, Chrom, Zinn und Silicium: keine Reaktion.

Schlagdenhauffen und Pagel[2]) scheinen im Gegenteile zu glauben, dass die Kohlenstoffabscheidung mit allen Oxyden, besonders mit Bleioxyd erfolge. Aber die Versuche 387 und 388 von Lowthian Bell zeigen, dass man mit (durch Glühen von Nitrat erhaltenem) Bleioxyd bei Zinkschmelzhitze und bei Rotglut keine Kohlenstoff-Abscheidung erhält.

1) Compt. Rend. LII, p. 1190.
2) Compt. Rend. CXXVIII, p. 311.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kupferoxyd und Bleioxyd ist sehr einfach, weil es sich nur um eine Reduktions-Erscheinung handelt; viel komplizierter ist die Einwirkung auf die Oxyde von Eisen, Nickel und Kobalt.

Lowthian Bell hat seine Untersuchungen[1]) angestellt, um für die komplexen Reaktionen im Hochofen eine Erklärung zu finden. Die Reduktion des Eisenoxydes kann nach ihm durch die Gleichung

$$Fe_2O_3 + (x+3)\,CO = Fe_2 + 3\,CO_2 + x\,CO$$

dargestellt werden. Er bemerkte hierbei einen schwarzen, in Salzsäure unlöslichen Rückstand, den er auf die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ zurückführt. Seine zahlreichen Untersuchungen zeigen, dass die günstigste Temperatur für die Abscheidung von Kohlenstoff zwischen 400° und 450° C. liegt. Nach diesem Gelehrten rühren die beträchtlichen beobachteten Unterschiede in der Kohlenstoff-Ablagerung bei verschiedenen Eisenoxyden wahrscheinlich von Strukturunterschieden her, wie sie selbst durch verschiedene Glühtemperatur des Oxydes bedingt sein können. Ferner glaubt er, dass die Reduktion der Metalloxyde und die Abscheidung des Kohlenstoffes nicht bei derselben Temperatur beginnen.

Man kann sich die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd in verschiedene Stadien zerlegt denken, und erhält dann bei der Reduktion ein Gemenge von metallischem Eisen mit einem Eisenoxyd von der allgemeinen Zusammensetzung $Fe \times Oy$[2]) und Kohlenstoff.

Lowthian Bell stellte in diesem Sinn die Reaktionsgleichung

$$Fe_xO_y + z\,CO = z\,C + Fe_x\,O_{y+z}$$

auf,[2]) und nahm an, dass dieselbe aus folgenden Reaktionen resultiere:

1. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Fe_xO_y unter Bildung von Kohlensäure und eines niederen Oxydes;

2. Reaktion dieses niederen Oxydes auf Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Fe_xO_y;

3. Einwirkung von Kohlenstoff auf Fe_xO_y unter Bildung von Metall, niederem Oxyd und einer Mischung von Kohlenoxyd und Kohlensäure;

---

1) Journ. Iron Steel Inst. 1871, I, p. 85.

2) $x > y$.

4. Einwirkung von metallischem Eisen auf Kohlenoxyd, wobei $Fe_x O_y$ oder ein niederes Oxyd gebildet und Kohlenstoff abgeschieden wird;

5. Einwirkung von Kohlensäure auf Kohlenstoff, metallisches Eisen und auf das niedere Oxyd.

Es müssten daher verschiedene Gleichgewichte zwischen diesen Reaktionen auftreten.

Alle Versuche L. Bells beziehen sich auf die Kohlenstoffmenge, die sich auf einem bekannten Gewichte der Metalloxyde bei verschiedenen Temperaturen ablagert. So lagert sich auf Eisenoxyd je nach seinem physikalischen Zustande und seiner Herkunft für je 100 Teile in Reaktion tretendes Eisen 2,3 bis 476,5 Teile Kohlenstoff ab. Bei derselben Temperatur ergaben sich bei Nickeloxyd auf 100 Teile Nickel 250 Teile Kohlenstoff.

Deville hat nachgewiesen, dass beim Überleiten eines Kohlenoxydstromes über ein Bündel Klavierdraht, das in einer Porzellanröhre steckte und nur auf eine kurze Strecke erhitzt wurde, so dass es in der Mitte 1300°, an den Enden aber nur 400° warm war, nur auf letzteren Kohlenstoff abgelagert wurde, während sich die rotglühenden Partien in Stahl verwandeln.

Nach Gruner[1]) erscheint diese Ablagerung von Kohlenstoff auf metallischem Eisen, sobald die Einwirkung des Kohlenoxydes durch Kohlensäure oder einen Sauerstoffüberschuss gemässigt ist. Die Reaktion würde, nach ihm, wahrscheinlich nicht eintreten, wenn das Eisen absolut oxydfrei wäre. Der abgelagerte Kohlenstoff enthält 7% Eisen, ferner eine geringe Menge von oxydiertem Eisen, grösstenteils magnetisch, dem anscheinend eine massgebende Rolle bei der Reaktion zukommt, welche die Kohlenstoffablagerung verursacht. Zur Abscheidung von Kohlenstoff ($2CO = CO_2 + C$) wäre somit die gleichzeitige Gegenwart von metallischem Eisen und von Eisenoxyd erforderlich: das Eisen würde zum Fixieren des Kohlenstoffes, das Eisenoxyd zur Zurückhaltung von Sauerstoff dienen. Ferner soll die Einwirkung des Kohlenoxydes durch Kohlensäure gemässigt sein:

$$3FeO + CO = Fe_3O_4 + C$$
$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2.$$

1) Compt Rend. CXXIII, p. 28; CXXIV, p. 226.

Moissan[1]) hat die Metalloxyde der Eisengruppe studiert und gezeigt, dass durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd zuerst immer Fe_3O_4 gebildet wird; bei 500° entsteht FeO, bei 650° metallisches Eisen.

Schützenberger[2]) hat die Untersuchungen von Deville wiederholt und hierbei vollständig kohlensäurefreies Gas und vorher durch Wasserstoff reduzierten Eisendraht benutzt. Die Kohlenstoffablagerung bildet sich auf den kältesten Partien, während die Mitte des Bündels metallisch bleibt; gleichzeitig lässt sich in den aus der Röhre strömenden Gasen Kohlensäure nachweisen. Die anfängliche Gegenwart einer Sauerstoffverbindung scheint daher nicht unumgänglich nötig. Das Eisen wirkt auf Kohlenoxyd ebenso wie auf Ammoniak, und diese Einwirkung wird wahrscheinlich durch die Affinität des Metalles gegen Kohlenstoff begünstigt. Bei heller Rotglut tritt die Erscheinung nicht ein, weil bei dieser Temperatur der Kohlenstoff auf Kohlensäure einwirkt. Diese entgegengesetzte Reaktion wird vorherrschend und behindert somit zum grössten Teile die erstere Reaktion.

Berthelot[3]) hat die Wirkung der Wärme auf Kohlenoxyd studiert. Er arbeitete mit Röhren, die 50 bis 60 ccm Gas enthielten und erhielt etwa 3 bis 4% Kohlensäure. Die Röhren wurden mit Gas so stark als möglich erhitzt, ohne sie zum Schmelzen zu bringen (etwa 500°).

Nach Berthelot besteht über den Mechanismus der Zersetzung kein Zweifel. Es ist keine einfache Dissociation, sondern der Zersetzung geht eine Polymerisation voraus. Das Kondensationsprodukt zerfällt sofort in CO_2 und ein Suboxyd. Zwischen diesen Verbindungen tritt nun eine komplexe Dissociation ein, bei welcher das Kohlenoxyd interveniert und die Umwandlung begrenzt:

$$nCO = C^n O^n ;$$
$$C^n O^n = C^{n-1} O^{n-2} + CO_2$$

Das einfachste dieser Suboxyde (entsprechend C_2H_2) wäre C_2O, das gasförmig sein würde. Der Mechanismus dieser Reak-

1) Ann. chim. phys., 5ème série, t. 21, p. 199, 1880.

2) Traité de chimie générale, II, p. 475.

3) Compt. Rend. CXII, p. 394; — Ann. chim. phys. 6ème série, XIV, p. 126.

tion folgt denselben Gesetzen wie die pyrogene Polymerisation und Zersetzung der Kohlenwasserstoffe.

Im ganzen sind wenig Untersuchungen quantitativ durchgeführt. Allerdings hat Lowthian Bell mehr als 400 Bestimmungen ausgeführt; aber sie beziehen sich auf die Kohlenstoffmenge, welche auf einem bekannten Gewichte der Metalloxyde bei verschiedenen Temperaturen abgelagert wurde, und nicht auf das relative Verhältnis der gebildeten Kohlensäure zum übrig bleibenden Kohlenoxyde.

Als Ergänzung zu dem oben Mitgeteilten ist noch zu erwähnen, dass Lowthian Bell[1]) die Zusammensetzung von Kohlenoxyd-Kohlensäuregemischen, welche bei den unten angeführten Temperaturen weder metallisches Eisen oxydieren, noch Eisenoxyde reduzieren, wie folgt angiebt:

bei Weissglut	11 Vol. CO_2	+ 100 Vol. CO
„ heller Rotglut . . .	47 „ „	+ 100 „ „
„ dunkler Rotglut . . .	150 „ „	+ 100 „ „

Kürzlich hat Octave Boudouard[2]) diese Reaktion eingehend studiert, indem er reines Kohlenoxyd auf die Oxyde von Eisen, Nickel und Kobalt einwirken liess, die teils in verschieden grossen Stücken, teils in feiner Verteilung auf Bimsstein, durch Ausglühen im Kohlenoxydgasstrome reduziert und mit einer Kohlenstoffabscheidung bedeckt worden waren. Seine Versuche mit verschiedenen Mengen der auf Bimsstein verteilten Oxyde ergab:

a) bei 445° C.

Dauer der Erhitzung		Eisenoxyd			Nickeloxyd			Kobaltoxyd		
		0,0673 g	0,0224 g	0,0022 g	0,15 g	0,05 g	0,005 g	0,15 g	0,05 g	0,005 g
h	m	CO_2 %			CO_2 %			CO_2 %		
—	8	30,2	16,1	2,9	100,0	90,9	25,9	100,0	89,7	47,7
—	40	57,4	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	100,0	88,4	—	100,0	81,2
1	4	—	62,9	36,6	—	—	—	—	—	—
1	20	87,0	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	96,3	—	—	93,9
3	—	94,8	—	—	—	—	—	—	—	—
4	15	—	—	—	—	—	100,0	—	—	100,0
6	—	100,0	—	52,3	—	—	—	—	—	—
7	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—

1) Principles of the manufacture of iron and steel, p. 185, 186.
2) Theses.

b) bei 650° C.

Gramme der Oxyde	8^m		6^h		7^h		9^h	
	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO
	Eisenoxyd							
0,0673	18,6	81,4	39,1	60,9	—	—	—	—
0,0224	9,8	90,2	23,1	76,9	—	—	—	—
0,0022	2,1	97,9	22,5	77,5	—	—	—	—
	Nickeloxyd							
0,15	31,3	68,7	42,1	57,9	—	—	—	—
0,05	6,9	93,1	27,5	72,5	—	—	—	—
0,005	1,5	98,5	25,0	75,0	—	—	—	—
	Kobaltoxyd							
0,15	39,7	60,3	61,5	38,5	61,0	39,0	61,5	38,5
0,05	33,3	66,7	60,9	39,1	—	—	—	—
0,005	20,0	80,0	59,2	60,8	—	—	—	—

c) bei 800° C.

Dauer der Erhitzung h m	Eisenoxyd		Nickeloxyd		Kobaltoxyd	
	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO
— 8	4,4	95,6	3,0	97,0	3,2	96,8
— 30	5,5	94,5	4,8	95,2	—	—
— 45	5,6	94,4	—	—	—	—
2 15	7,0	93,0	6,3	93,7	—	—
4 —	6,5	93,5	6,7	93,3	—	—

Aus den vorstehenden Tabellen ergiebt sich, dass die Zersetzung des Kohlenoxydes um so schneller erfolgt, je grössere Oxydmengen vorhanden sind. Um zu entscheiden, ob man es hier mit Massenwirkung oder mit einer Wirkung der Kontaktfläche zu thun hat, wurden bei einer Versuchsreihe die Oxyde statt in feinster Verteilung, in sehr kompaktem Zustande angewendet. Es wurden zu diesem Zwecke natürliche anhydrische Eisenoxyde gewählt und für jeden Versuch 10 g in verschiedener Korngrösse genommen.

Die Kontaktfläche betrug:

bei No. 1 ungefähr 15 cm²
„ „ 2 „ 30 „
„ „ 3 „ 125 „
„ „ 4 (Pulver) war sie sehr beträchtlich.

Die bei 445° durchgeführte Untersuchung ergab bei Magneteisenstein:

Dauer des Versuches	No. der Probe	CO_2 %	CO %
6h	1	31,8	68,2
6h	2	39,7	60,3
6h	3	47,8	52,2
6h	4	67,5	32,5

Es wird somit bei gleicher Behandlung in gleicher Zeit um so mehr CO_2 gebildet, je grösser die Oberfläche des Eisenoxydes ist.

Mit einem anderen Eisenerz ergaben sich analoge Resultate:

Dauer des Versuches	No. der Probe	CO_2 %	CO %
10m	1	87,5	14,3
10m	3	87,8	13,2
10m	4	89,8	10,2

Um zu entscheiden, ob die Reaktion auch bei Gegenwart grosser Kohlenstoffmengen stattfindet, wurde Holzkohle, die zur Entfernung vorhandenen Wasserstoffes in einem Chlorstrom ausgeglüht, dann gewaschen und getrocknet worden war, in haselnussgrossen Stücken mit Eisen-, Nickel- oder Kobaltnitrat getränkt und geglüht. Die Versuche ergaben:

Metalloxyde in Grammen	8m		6h	
	CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %
	Eisenoxyd			
0,244	33,3	66,7	84,1	15,9
0,008	7,9	92,1	79,7	20,3
	8m		4h 15m	
	Nickeloxyd			
0,474	64,0	36,0	99,1	0,9
0,158	25,3	74,7	65,4	34,6
	Kobaltoxyd			
0,417	96,0	3,6	98,8	1,2
0,139	17,4	82,8	84,4	15,6

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass die Zersetzung des Kohlenoxydes eine Funktion der Zeit und der Temperatur ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die bei 800° grösser ist als bei 650°, hängt auch von der Menge des vorhandenen Metalloxydes ab. Dieser Einfluss ist aber keine Funktion der Massen der vorhandenen Oxyde, sondern eine solche der Berührungsflächen.

Bei den Oxyden von Nickel und Kobalt wird die Grenze der Zersetzung schneller erreicht als bei Eisenoxyd. Es würde scheinen, als ob das Nickeloxyd eine weniger beschleunigende Wirkung auf den Verlauf der Reaktion ausüben würde als Kobaltoxyd; aber bei der angewendeten Art der Erhitzung sind Temperaturschwankungen zwischen den einzelnen Proben unvermeidlich, die 25° erreichen können. Da nun das Gebiet, in welchem die Zersetzung zwischen 0 und 100% schwankt, in einem sehr engen Temperaturintervalle liegt, können zwischen Untersuchungen, die scheinbar bei gleicher Temperatur ausgeführt wurden, ziemlich beträchtliche Abweichungen vorkommen.

In den bei 445° mit imprägnierter Holzkohle angestellten Versuchen, bei welchen im Verhältnis zum Oxyd viel Kohle vorhanden war, sind die Erscheinungen dieselben; doch muss erwähnt werden, dass eine Verzögerung eintritt, dass also — alles übrige gleichgesetzt — die vollständige Zersetzung des angewendeten Kohlenoxydes langsamer erreicht wird.

Die Menge der gebildeten Kohlensäure wächst regelmässig. Bei 445° erfolgt die Zerlegung des Kohlenoxydgases nahezu vollständig. Bei höheren Temperaturen ist sie begrenzt. Bei 650° kommt die Reaktion zum Stillstand, wenn das Gasgemenge 61% CO_2 und 39% CO enthält, und bei 800° tritt das Gleichgewicht bei 7% CO_2 und 93% CO ein.

Sainte-Claire Deville hat gezeigt, dass sich das Gewicht von Russ vergrössert, wenn man Kohlenoxyd darüber leitet, indem sich — entsprechend der Kohlensäurebildung — Kohlenstoff abscheidet. Boudouard hat ähnliche Versuche bei 800° mit einem Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff angestellt. Da aber die Menge der gebildeten Kohlensäure sehr klein ist, wurde die Gewichtsbestimmung durch die volumetrische ersetzt. Das verwendete Gasgemenge enthielt 27% reines CO.

1. 5,800 Liter des Gasgemenges enthielt 1,566 Liter CO. Nach $1^1/_2$ Stunde waren 0,68 Volumproz. CO^2 gebildet worden.

2. 5 Liter Gas enthielten nach einer Stunde 0,63 Volumproz. CO_2.

Bei einer Temperatur von 800° giebt also ein Gemenge von 27 Volumproz. CO und 73 Volumproz. Stickstoff, nachdem es über Kohle geleitet wurde, 0,65% Kohlensäure.

Aber auch die entgegengesetzte Reaktion: $CO_2 + C = 2\,CO$, wurde von Boudouard studiert. Seine Versuche ergaben:

a) bei **650°** C. (mit Holzkohle in Haselnussgrösse und durch Zersetzung von Kohlenoxyd erhaltenem Kohlenstoff):

Zeit der Erhitzung		I. Holzkohle		II. C aus CO	
h	m	CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %
—	8	81,8	18,2	93,0	7,0
1	4	71,7	28,3	83,1	11,9
6	—	65,2	34,8	70,9	29,1
8	—	63,1	36,9	—	—
9	—	62,4	37,6	69,2	30,8
12	—	61,5	38,5	—	—

In beiden Serien ist der Verlauf der Erscheinungen derselbe; in der zweiten Serie scheint die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner zu sein; aber es war auch die Kohlenstoffmenge weit kleiner $\left(\text{etwa } \frac{1}{25}\right)$;

b) bei **800°** C. (mit Holzkohle, Hornkohle, Koke und Kohlenstoff aus Kohlenoxyd in verschieden grossen Stücken):

Dauer der Erhitzung		Holzkohle (in haselnussgrossen Stücken)		Hornkohle (in haselnussgrossen Stücken)		Kokes (in haselnussgrossen Stücken)		Kohlenstoff aus CO	
h	m	CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %
—	8	17,1	82,9	86,7	13,3	83,6	16,4	13,6	86,4
1	—	6,1	93,9	65,8	34,2	—	—	—	—
1	30	—	—	—	—	42,6	57,4	8,0	92,0
2	30	—	—	—	—	—	—	7,1	92,9
6	—	6,7	93,3	—	—	11,0	89,0	—	—
7	—	—	—	43,3	56,7	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	12,8	87,2	—	—
9	30	—	—	29,7	70,3	—	—	—	—

Dauer der Erhitzung		Holzkohle		Hornkohle		Kokes	
		in Stücken von 2 bis 5 mm					
h	m	CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %	CO_2 %	CO %
—	8	39,9	60,1	80,1	19,9	79,1	20,9
1	—	9,9	90,1	41.2	58,8	39,8	60,2
1	30	10,1	89,9	—	—	—	—
6	—	6,3	93,7	17,2	82,8	15,6	84,4
9	—	—	—	12,7	87,3	—	—

c) bei 925° C.

Boudouard liess einen Strom von Kohlensäure verschieden lange Zeit über Kohle streichen. Die Versuche ergaben:

1. 1,250 Liter Kohlensäure gaben in 30 Minuten noch 3,3 Volumproz. CO_2.

2. 3,500 Liter Kohlensäure gaben nach 1 ½ Stunden 4,5 Volumproz. CO_2.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich: die Zersetzung der Kohlensäure schreitet bei Gegenwart von Kohle regelmässig fort, ohne jedoch vollständig zu sein. Sie ist eine Funktion der Zeit und der Temperatur. Die Grenze (d. i. das Gleichgewicht) entspricht:

bei 600° einem Gemenge von 61,5 Volumproz. CO_2 + 39 Volumproz. CO
„ 800° „ „ „ 7,0 „ „ + 93 „ „
„ 925° „ „ „ 4,0 „ „ + 96 „ „

Besonders interessant — wenn auch theoretisch von vornherein zu erwarten — ist es, dass diese Grenzen genau dieselben sind wie bei der Zersetzung von Kohlenoxyd in Gegenwart von Metalloxyden bei gleicher Temperatur.

Bei 800° wurden die Versuche mit verschiedenen Kohlenarten durchgeführt. Bei allen verlaufen die Erscheinungen in gleicher Weise; der einzige Unterschied liegt in der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Versuche, welche angestellt wurden, um den Einfluss des Druckes zu ermitteln, wurden bei 800° C. ausgeführt, indem Kohlenstoff mit Luft im geschlossenen Rohre erhitzt wurde. Der Sauerstoff verbindet sich hierbei mit Kohlenstoff und man erhält so mit Stickstoff verdünnte Kohlensäure $\left(\text{von } \frac{1}{5} \text{ Atm. Partialdruck}\right)$, die sich mit dem überschüssigen Kohlenstoff ins Gleichgewicht setzt.

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Zeit der Erhitzung h	m	CO_2 %	CO %
—	8	56,37	43,63
1	—	38,35	61,65
2	—	28,57	71,43
6	—	14,65	85,35
7	30	9,1	90,9
9	—	5,95	94,05

Bei neunstündigem Erhitzen wurde die bei Atmosphärendruck erhaltene Grenze von 7% überschritten. Sollte auch das Gleichgewicht noch nicht erreicht worden sein, so lässt sich doch der Einfluss des Druckes erkennen. Auch ist zu erwähnen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hier weit kleiner ist als bei Atmosphärendruck.

Schliesslich sind noch zwei bei 550° C. ausgeführte Versuchsserien Boudouards zu erwähnen, welche derselbe in einer Fussnote anführt.

1. $2CO = CO_2 + C$. Die bei Gegenwart von Kobaltoxyd ausgeführten Untersuchungen ergaben:

	h	m	% CO_2	% CO_2
nach	—	10	70,5	29,5
„	2	—	87,0	13,0
„	7	—	89,5	10,5
„	9	—	88,3	11,7

Die Grenze entspricht einer Mischung von etwa 88,9 % CO_2 und 11,1 % CO.

2. $CO_2 + C = 2CO$. Die bei Gegenwart von Holzkohle ausgeführten Untersuchungen ergaben:

	h	m	% CO_2	% CO_2
nach	1	— . . .	94,3	5,7
„	7	— . . .	93,6	6,4
„	10	— . . .	89,7	10,3

Boudouard hat nun die Ergebnisse seiner Versuche dazu benutzt, um mit Anwendung der allgemeinen Gleichgewichtsgleichung:

$$500\int L\frac{dT}{T^2} + (N''-N')\,l\,.\,P + l\,.\,\frac{c_1^{n_1}.\,c_1'^{n_1'}\ldots}{c^n.\,c'^{n'}\ldots} = \text{Konst.}^{1)}$$

die Gleichgewichts-Konstante zu berechnen.

1) Siehe S. 9.

Die Reaktionsgleichung ist:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO.$$

Bezeichnen wir die Zahl der Moleküle von CO_2, C und CO mit beziehungsweise . . . . n, n' „ n_1, ihre Konzentration aber mit . . . . . . c, c' „ c_1, so haben wir

$$n = 1;\ n' = 0;\ n_1 = 2,$$

und somit

$$N'' - N'' = 1.$$

Nimmt man mit Boudouard an, dass L nicht mit der Temperatur veränderlich und $= -42$ Kolorien sei, und setzt man $P = 1$ Atm., so kommt man zu der Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{21000}{T} + l_e \frac{c_1^2}{c} = \text{konst.}$$

Setzt man die von Boudouard für das Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Werte ein, so erhält man folgende Werte der Konstanten:

für 650°: $T =$ 923; $c = 0{,}61$; $c_1 = 0{,}39$; Konst. $= 21{,}4$
„ 800°; „ $= 1073$; „ $= 0{,}07$; „ $= 0{,}93$; „ $= 22{,}2$
„ 925°: „ $= 1198$; „ $= 0{,}04$; „ $= 0{,}96$; „ $= 20{,}6$

Mittelwert der Konstanten $= 21{,}4$.

Mit Hilfe dieser Konstanten berechnet Boudouard die Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche in einem bei Einwirkung von Kohlensäure auf Kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Gasgemenge enthalten sein können:

Temperatur °C.	berechnet		gefunden	
	CO_2	CO	CO_2	CO
450	0,98	0,02	—	—
500	0,95	0,05	—	—
550	0,89	0,11	0,893	0,107
600	0,77	0,23	—	—
650	0,61	0,39	0,61	0,39
700	0,42	0,58	—	—
750	0,24	0,76	—	—
800	0,10	0,90	0,07	0,93
850	0,06	0,94	—	—
900	0,035	0,965	—	—
925	0,03	0,97	0,04	0,96
950	0,015	0,985	—	—
1000	0,007	0,993	—	—
1050	0,004	0,996	—	—

Andererseits hat Boudouard auch die Zusammensetzung jener Gase berechnet, welche durch die Einwirkung von Luft auf Kohle bei verschiedener Temperatur entstehen können. Er fand:

Temperatur °C.	CO_2 %	CO %	Temperatur °C.	CO_2 %	CO %
450	> 0,194	< 0,014	800	0,025	0,308
500	0,186	0,024	850	0,0074	0,321
550	0,169	0,054	900	0,0032	0,328
600	0,14	0,099	950	0,002	0,33
650	0,102	0,163	1000	0,0009	0,3318
700	0,065	0,228	1050	0,0004	0,3326
750	0,033	0,279	—	—	—

Bei den vorstehenden Studien hat Boudouard angenommen, dass die Reaktionswärme L von der Temperatur unabhängig sei. Dies ist jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall. Hingegen lässt sich der Wert derselben berechnen, wenn für jede beliebige Temperatur die mittlere spezifische Wärme aller an der Reaktion beteiligten Körper bekannt ist.

An dem hier betrachteten Gleichgewichtssystem sind beteiligt Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenstoff.

Die mittlere spezifische Wärme des festen Kohlenstoffs für verschiedene Temperaturintervalle ist zwar nicht genau bekannt, doch kann man dieselbe für die verschiedenen Formen des Kohlenstoffs zwischen 19° C. und 1040° auf etwa 0,34 schätzen, und erhält dann als molekulare spezifische Wärme des Kohlenstoffs, d. i. für die spezifische Wärme von 12 g festem Kohlenstoff etwa 4 Kalorien.

Nach H. Le Chatelier[1]) ist die spezifische Wärme der Retortenkohle:

zwischen 0° und 250° C.: $c = 1{,}92 + 0{,}0077\,t$,

zwischen 250° C. und 1000° C.: $c = 3{,}54 + 0{,}00246\,t$.

Hieraus berechnet sich die molekulare spezifische Wärme des Kohlenstoffs zu:

t °C.	C_c	t °C.	C_c	t °C.	C_c
0	1,92	500	4,770	900	5,754
15	2,036	550	4,893	925	5,815
100	2,690	600	5,016	1000	6,000
200	3,460	650	5,133	1100	6,246
300	4,278	700	5,262	1200	6,492
400	4,524	800	5,508		

1) Zeitschr. phys. Chemie 12, S. 530.

Für Gase haben wir nach Mallard und H. Le Chatelier die mittlere spezifische Wärme für ein Grammmolekül:

$$C_p^{\,T_0-T} = 6{,}5 + a\,(T_0 + T),$$

beziehungsweise:

$$C_v^{\,T_0-T} = 4{,}5 + a\,(T_0 + T),$$

worin für

permanente Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd) $a = 0{,}0006$
Kohlensäure . . . . $a = 0{,}0037$

ist.

Aus diesen Werten und der bei mittlerer Temperatur bestimmten Reaktionswärme (15°) berechnet sich letztere für jede beliebige Temperatur nach der Gleichung:

$L_t = L_{15} + (\Sigma$ der spezifischen Wärmen im Endzustande, $-\ \Sigma$ der spezifischen Wärmen im Anfangszustande) $\times (T - T_0)$ (worin $T_0 = 273 + 15$, und $T = 273 + t$; also $T - T_0 = t - 15$).

In dieser Weise erhält man für die Wärmetönung der Reaktion: $CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$ bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte:

Temperatur in °C.	Wärmetönung L_t bei konstantem Druck	Wärmetönung L_t bei konstantem Volum	Temperatur in °C	Wärmetönung L_t bei konstantem Druck	Wärmetönung L_t bei konstantem Volum
15	42,054	41,284	700	43,411	44,011
100	41,880	41,280	800	43,998	44,794
200	41,864	41,464	850	—	—
300	42,066	41,866	900	44,678	45,678
400	42,254	42,254	925	44,852	—
500	42,540	42,740	1000	45,460	46,660
550	—	43,023	1100	46,342	47,742
600	42,926	43,326	1200	47,322	48,922
650	—	43,659	—	—	—

Die so berechneten Wärmetönungen zeigen zwischen 15° und 250° C. eigentümliche Unregelmässigkeiten, welche wahrscheinlich auf nicht ganz richtige Werte der spezifischen Wärmen des Kohlenstoffs zurückzuführen sein dürften. Da die Le Chateliersche Gleichung für die spezifische Wärme des Kohlenstoffs nur bis 1000° C. giltig ist, können auch die für höhere Temperaturen berechneten Wärmetönungen nur für annähernd richtig gelten.

Die berechneten Werte liegen für die Temperaturintervalle, für welche die Boudouardschen Versuche gelten, bei folgenden Grenzen:

bei 400° C. . . . . $L_p = -42{,}254$ $L_v = -42{,}254$
„ 1000° C. . . . . $L_p = -45{,}460$ $L_v = -46{,}660$

weichen also für höhere Temperaturen nicht unerheblich von dem von Boudouard angenommenen Werte ab.

Boudouard hat seine Versuche zwischen 445° und 650° in zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt, so dass für diese Versuche ein höherer, als der Atmosphärendruck in Rechnung zu setzen ist. Freilich wurden die Röhren bei 650° durch den Innendruck bereits ausgebaucht, so dass in diesem Falle auch nicht von konstantem Volum gesprochen werden kann.

Im folgenden wollen wir nun für die bis zu 650° C. ausgeführten Bestimmungen den Druck unter der Annahme konstanter Volumina berechnen. Zu diesem Zwecke muss die thatsächlich gefundene Zusammensetzung der Gase:

bei 445° C. . . . . . . 100 % CO_2 0,00 % CO
„ 550° „ . . . . 90 „ „ 10,00 „ „
„ 650° „ . . . . 61 „ „ 39,00 „ „

in Betracht gezogen werden. Ausserdem wollen wir annehmen, dass die Röhren bei 450° C. mit Kohlenoxyd unter Atmosphärendruck gefüllt und dann zugeschmolzen worden seien. Wir haben dann:

bei 445° C. . . . . $PV = RT = 718\,R$
„ t^0 „ . . . . $P_1 V = RT_1$

und daher:

$$\frac{P}{P_1} = \frac{T}{T_1} = \frac{718}{T_1}$$

und erhalten somit:

für 445° C. . . . . $P_1 = P$
„ 550° „ . . . . $P_1 = \frac{823}{718} P = 1{,}146\,P$
„ 650° „ . . . . $P_1 = \frac{923}{718} P = 1{,}285\,P.$

Da nun bei der Umwandlung aus je 2 Volumen CO nur 1 Volum CO_2 entsteht, sind die thatsächlichen Drucke in der Röhre:

bei 445° C. . . . . . $P = \frac{1}{2}$ Atm.
„ 550° „ . . . . . . $P = 1{,}146 \cdot \frac{100}{198} = 0{,}603$ Atm.
„ 650° „ . . . . . . $P = 1{,}285 \cdot \frac{100}{161} = 0{,}798$ Atm.

Bei 650° C. wurde der Versuch auch in der Weise ausgeführt, dass in die Röhre bei 650° C. unter Atmosphärendruck Kohlensäure eingefüllt wurde. Hierbei entstanden aus je 1 Vol. CO_2 2 Vol. CO. Somit beträgt der Druck in diesem Falle:

$$P = \frac{100}{80,5} = 1,242 \text{ Atm.}$$

Für die übrigen Temperaturen und Drucke erhalten wir dann:

Bei 550° C. und 0,6 Atm. Druck:

$$- l\, 0,90 + 2\, l\, 0,10 = - 4,998.$$

Bei 650° C. und 0,8 Atm. Druck:

$$- l\, 0,60 + 2\, l\, 0,40 = - 1,3217.$$

Bei 650° C. und 1,25 Atm. Druck:

$$- l\, 0,617 + 2\, l\, 0,385 = - 1,4263.$$

Bei 800° C. und 1 Atm. Druck:

$$- l\, 0,07 + 2\, l\, 0,93 = + 2,5141.$$

Bei 800° C. und 0,2 Atm. Druck:

$$- l\, 0,06 + 2\, l\, 0,94 = + 2,6896.$$

Bei 925° C. und 1 Atm. Druck:

$$- l\, 0,04 + 2\, l\, 0,96 = + 3,1871.$$

Wir haben schliesslich nur nach dem Ausdruck $\Sigma n l c$ aus den Beobachtungen Boudouards zu berechnen, und finden:

Temperatur in °C.	Druck in Atm.	Gaszusammensetzung		$\Sigma n l c$
		CO_2	CO	
445	0,5	1,00	—	$- \infty$
550	0,6	0,90	0,10	$- 4,998$
650	0,8	0,60	0,40	$- 1,3217$
„	1,25	0,615	0,385	$- 1,4263$
800	1,0	0,07	0,93	$+ 2,5141$
„	0,2	0,06	0,94	$+ 2,6896$
925	1,0	0,04	0,96	$+ 3,1871$

Hiervon ist der erste Wert $(-\infty)$ auszuschalten, weil die Reaktion bei 445° unmöglich vollständig verlaufen kann.

Setzen wir nun die speziellen Werte in die allgemeine Gleichung

$$500 \int L \frac{dT}{T^2} + (N'' - N')\, l P + l \frac{c_1^2}{c} = l K$$

ein, so erhalten wir:

α) Bei 550° C. und 0,6 Atm. Druck:

$$\frac{500 \times (-43{,}023)}{823} + l\,0{,}6 - 4{,}998 = lK$$

$$+ 26{,}144 - 0{,}511 + 4{,}998 = + 20{,}635$$

$$lK = + 20{,}635;$$

β) Bei 650° C. und 0,8 Atm. Druck:

$$\frac{500 \times (-43{,}659)}{923} + l\,0{,}8 - 1{,}3217 = lK$$

$$+ 23{,}651 - 0{,}223 - 1{,}322 = + 22{,}106$$

$$lK = + 22{,}106;$$

γ) Bei 650° C. und 1,25 Atm. Druck:

$$\frac{500 \times (-43{,}659)}{923} + l\,1{,}25 - 1{,}4263 = lK$$

$$+ 23{,}651 + 0{,}223 - 1{,}4263 = + 22{,}448$$

$$lK = + 22{,}448;$$

δ) Bei 800° C. und 1 Atm. Druck:

$$\frac{500 \times (-43{,}998)}{1073} + 2{,}5141 = lK$$

$$+ 20{,}503 + 2{,}5141 = + 23{,}017$$

$$lK = + 23{,}017;$$

ε) Bei 925° C. und 1 Atm. Druck:

$$\frac{500 \times (-44{,}852)}{1198} + 3{,}1371 = lK$$

$$+ 18{,}720 + 3{,}1371 = + 21{,}857$$

$$lK = + 21{,}857.$$

Die unsicherste von diesen Bestimmungen ist die mit γ bezeichnete, da bei dieser die Glasröhre aufgebläht wurde; der zu 1,25 Atm. berechnete Druck also jedenfalls zu hoch angesetzt ist. Rechnen wir für diesen Fall die Konstante unter der Annahme, dass der Prozess bei 1 Atm. Druck (also bei konstantem Drucke) durchgeführt worden sei,[1]) so haben wir:

ξ) Bei 650° C. und 1 Atm. Druck (bei konstantem Druck)

$$lK = 23{,}387 - 1{,}426 = + 21{,}9607.$$

Bei der Unsicherheit, welche dieser Beobachtungsreihe anhaftet, wollen wir dieselbe übrigens weiterhin unbeachtet lassen.

1) Dass also die Glasröhre bis zum Eintritt des Atmosphärendruckes aufgetrieben worden sei.

η) Boudouard hat noch eine Gleichgewichtsbestimmung bei 800° C. und einem Partialdrucke des Kohlenoxydes von 0,2 Atm. ausgeführt und hierbei nach neunstündigem Erhitzen erhalten:

$$CO_2 = 6\%$$
$$CO = 94\%$$

Unter der Annahme, dass dieser Wert vom Gleichgewichte nicht mehr allzuweit entfernt sei, erhält man:

$$\frac{500\,(-43{,}998)}{1073} + l\,0{,}2 + 2{,}690 = +21{,}584$$
$$l K = +21{,}584.$$

Stellen wir die eben berechneten Werte der Konstanten mit den von Boudouard angegebenen zusammen, so haben wir:

t	P	Gleichgewichtskonstante nach	
		Boudouard	Jüptner
550°	0,6 Atm.	21,0	20,635
650°	0,8 „	21,4	22,106
„	1,25 „	—	22,448
„	1,0 „	—	21,961
800°	0,2 „	20,81	21,584
„	1,0 „	22,22	23,017
925°	1,0 „	20,6	21,857
Mittel		21,21	21,944
Maximale Abweichung .		— 0,61 + 1,01	— 1,309 + 1,073

Schaltet man die Bestimmungen bei 550° C. (bei welcher Temperatur die Versuchsdaten stark variieren) ganz aus, so hat man:

Mittelwert (Boudouard) = 21,23
„ (Jüptner) = 22,162

und die Maximalabweichungen

bei Boudouard . . — 0,63 und + 0,99 (1,62)
„ Jüptner . . . . — 0,578 „ + 0,855 (1,433).

Wie man sieht, ergeben die vorliegenden Neuberechnungen besser übereinstimmende Werte der Konstanten, als jene von Boudouard. — H. Le Chatelier giebt die Konstante (unter Annahme von $L = -42$ Kal.) zu — 22,09 an.

Mit diesen neuen Konstanten (22,162) berechnet sich die Menge an Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche in einem durch Ein-

wirkung von Kohlensäure auf Kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen und 1 Atm. Druck entstehenden Gasgemenge enthalten sein können, wie folgt (die von Boudouard berechneten und direkt ermittelten Werte sind beigesetzt):

Temperatur in °C.	Neu berechnet für $lK = 22{,}162$		Nach Boudouards Berechnung $lK = 21{,}21$		Von Boudouard direkt ermittelt	
	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2
400	0,0098	0,9902	—	—	—	—
500	0,066	0,934	0,05	0,95	—	—
550	0,139	0,861	0,11	0,89	0,107[1])	0,893[1])
600	0,260	0,740	0,23	0,77	—	—
650	0,416	0,584	0,39	0,61	0,39[2])	0,61[2])
700	0,612	0,388	0,58	0,42	—	—
800	0,859	0,141	0,90	0,10	0,93	0,07
900	0,951	0,049	0,965	0,035	—	—
925	0.969	0,031	0,97	0,03	0,96[3])	0,04[3])
1000	0,986	0,014	0,993	0,007	—	—
1100	0,995	0,005	—	—	—	—
1200	0,998	0,002	—	—	—	—

Viertes Kapitel.

Gleichgewicht bei den Reduktionsprozessen (Kohlensäure; Kohlenoxyd und Sauerstoff).

Aus den im vorigen Kapitel besprochenen Untersuchungen ergiebt sich, dass bei niederen Temperaturen Kohlensäure stabiler ist, als Kohlenoxyd, oder mit anderen Worten, dass Kohlenoxyd in um so stärkerem Masse in Kohlensäure und Kohlenstoff zerfällt, je niederer die Temperatur ist.

Um Missverständnissen vorzubeugen, wollen wir darauf hinweisen, dass sich dieser Satz auf das erreichte Gleichgewicht bezieht, dass aber damit keineswegs gesagt sein soll, dass dieses Gleichgewicht auch um so rascher erreicht werden kann, je niederer

1) 0,6 Atm. Druck.
2) Mittel für 0,8 und 1,25 Atm. Druck.
3) 1 Atm. Druck.

die Temperatur ist. Ganz im Gegenteile nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein mit der Temperatur rasch ab; das Gleichgewicht wird also um so langsamer erreicht werden, je niederer die Temperatur ist, und unterhalb einer gewissen Temperatur wird dies so langsam erfolgen, dass Kohlenoxyd praktisch als vollkommen stabil gelten kann.

Andererseits sehen wir, dass Kohlensäure in Berührung mit Kohlenstoff um so mehr Kohlenoxyd bildet, je höher die Temperatur steigt, dass also bei höheren Temperaturen Kohlenoxyd stabiler sein muss, als Kohlensäure. Dieses Verhalten lässt von vornherein vermuten, dass die Kohlensäure bei steigender Temperatur immer mehr und mehr in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen werde. Dies ist auch, wie Henry Sainte Claire-Deville gezeigt hat, thatsächlich der Fall.

Er zeigte, dass der Dissociationskoeffizient der Kohlensäure[1]) unter Atmosphärendruck bei 1300° C. etwa 0,002, und bei der Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydknallgases etwa 0,4 betrage.[2]) Später hat Krafts durch die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Kohlensäure den Wert ihres Dissociationskoeffizienten bei 1500° C. zu 0,01 gefunden.

Endlich haben Mallard und Le Chatelier gelegentlich ihrer Forschungen über die Verbrennung explosibler Gasgemenge durch Untersuchung der Erkaltungsgeschwindigkeit ermittelt, dass die Dissociation der Kohlensäure erst oberhalb 2000° C. anfängt bemerklich zu werden. Sie schätzen den Dissociationskoeffizienten bei dieser Temperatur und 6 Atm. Druck auf kleiner als 0,05, und bei der Verbrennungstemperatur des Knallgases in geschlossenen Gefässen (3300° C.) auf 0,34 bis 0,39.[3])

---

1) D. i. das Verhältnis der dissociierten Kohlensäure — also des gebildeten Kohlenoxydes — zu der ursprünglich vorhandenen Kohlensäuremenge (also nach Eintritt des Gleichgewichtes, zur Summe von CO_2 und CO).

2) Diese Temperatur liegt nach den Untersuchungen von Mallard und Le Chatelier bei 3000° C.

3) Erstere Zahl ergiebt sich bei Anwendung des Ausdruckes

$$C_p = 6{,}8 + 0{,}0072\ T$$

für die wahre spezifische Wärme, während letztere aus der Anwendung der älteren exponentiellen Gleichung von Mallard und Le Chatelier folgt. Beide Gleichungen sind aus Beobachtungen bis 2000° C. abgeleitet und stimmen auch bis zu dieser Temperatur gut überein, gehen aber bei höheren Temperaturen bedeutend auseinander.

Wir haben somit für die Dissociation der Kohlensäure folgende experimentellen Angaben:

Temp. ° C.	Druck, Atm.	Dissociations-koeffizient	Autor
1300	1	0,002	Sainte Claire-Deville
1500	1	0,01	Krafts
2000	6	< 0,05	Mallard und Le Chatelier
3000	1	0,4	Sainte Claire-Deville
3300	10	0,34 bis 0,39	Mallard und Le Chatelier

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten benutzt H. Le Chatelier folgende Angaben:[1])

Reaktionsgleichung:

$$CO_2 = CO + \tfrac{1}{2}\,(O_2)$$
$$N'' - N' = 1{,}5 - 1 = 0{,}5.$$

Bestandteil	Konzentration	Partialdruck
CO	c_{co}	p_{co}
O_2	c_{o_2}	p_{o_2}
CO_2	c_{co_2}	p_{co_2}

Dissociationskoeffizient:

$$x = \frac{c_{co}}{c_{co} + c_{co_2}}.$$

Gleichgewichtsgleichung:

$$500 \int \frac{L\,d\,T}{T^2} + (N'' - N')\,lP + \Sigma n l c = \text{Konst.}$$

oder, wenn man bedenkt, dass

$$\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P} + \frac{dc}{c},$$

also

$$lp = lP + lc$$

ist, auch:

$$500 \int L \frac{d\,T}{T^2} + l\,\frac{p^n \cdot p'^{n'} \ldots\ldots}{p_1^{n_1} \cdot p'^{n'_1}_1 \ldots\ldots} = \text{Konst.}$$

Zur Berechnung der Konstanten benutzt er die Angaben von Deville, wonach für $t = 3000^0$ C.:

$$T = 3273^0$$
$$P = 1 \text{ Atm.}$$
$$x = 0{,}4$$

ist.

---

1) Zeitschrift für phys. Chemie, 2.

Der Berechnung des dritten Gliedes obiger Gleichung legt H. Le Chatelier die Reaktionsgleichung:

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$$

zu Grunde. Hieraus ergiebt sich für das dritte Glied der Ausdruck

$$\Sigma n l C = 2 l C_{co} + l C_{o_2} - 2 l C_{co_2}.$$

Nun können wir die Konzentrationen durch den Dissociationskoeffizienten x ausdrücken. Es ist nämlich im vorliegenden Falle

$$x = \frac{C_{co}}{C_{co} + C_{co_2}} = 0{,}4,$$

$$C_{co} + C_{o_2} + C_{co_2} = 1$$

und

$$C_{co} = 2\,C_{o_2}.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$C_{co} = \frac{2x}{2+x},$$

$$C_{o_2} = {}^1/_2\,C_{co} = \frac{x}{2+x}$$

und

$$C_{co_2} = \frac{2(1-x)}{2+x}.$$

Somit haben wir:

$$\Sigma n l C = l \frac{(C_{co})^2 \cdot C_{o_2}}{(C_{co_2})^2} = \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}.$$

Da H. Le Chatelier (um Wurzelexponenten zu vermeiden) die Zerlegung von 2 Molen CO_2 in Betracht gezogen hat, müssen wir auch die übrigen Glieder der Gleichgewichtsgleichung auf 2 Mole CO_2 beziehen, und dieselbe daher schreiben:

$$500 \int 2\,L_T \frac{dT}{T^2} + 2(N'' - N')\,l P + l \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2} = l K,$$

oder, weil $N'' - N' = {}^1/_2$ ist,

$$500 \int 2\,L_T \frac{dT}{T^2} + l P + l \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2} = l K.$$

Es bleibt uns mithin nur mehr der Wert von L_T zu berechnen. Die molekulare Bildungswärme der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 68 Kalorien,[1]) und wird mit steigender Temperatur erheblich

---

1) Sie ist hier negativ einzusetzen, weil (nach S. 6) L die Reaktionswärme beim Übergang des Systems aus dem Anfangs- in den Endzustand darstellt, wenn sich die Reaktion unter konstantem Drucke vollzieht.

kleiner. Die Abnahme derselben lässt sich als Funktion der spezifischen Wärme ausdrücken, so dass man erhält:

$$L_T = L_0 + \Sigma_c (T - T_0).$$

Le Chatelier nimmt nun die spezifischen Wärmen der beiden vollkommenen Gase konstant an, und kommt zu dem Ausdrucke:

$$L_T = 68 + [3{,}4 - 0{,}0036\, T]\,(T - T_0).$$

Er kommt so für L_T zu folgenden Werten:

t	T	L_T
$t = 15^0$	$T = 288^0$	$L_T = 68{,}0$ Kal.
„ $= 1000^0$	„ $= 1273^0$	„ $= 66{,}8$ „
„ $= 1500^0$	„ $= 1773^0$	„ $= 63{,}6$ „
„ $= 2000^0$	„ $= 2273^0$	„ $= 58{,}4$ „
„ $= 2500^0$	„ $= 2773^0$	„ $= 52{,}0$ „
„ $= 3000^0$	„ $= 3273^0$	„ $= 43{,}0$ „
„ $= 3500^0$	„ $= 3773^0$	„ $= 33{,}0$ „

Hieraus berechnet sich die Gleichgewichtskonstante, wenn wir die Gleichgewichtsgleichung integrieren:

$$2\,lK = -\frac{500 \times 2L}{T} + lP + l\,\frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}$$

und für

$$T = 3273$$
$$L = -43$$
$$P = 1 \text{ Atm., und}$$
$$l\,\frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2} = -2{,}6$$

setzen, die Konstante zu

$$2\,lK = 13{,}1 - 2{,}6 = 10{,}5$$

für die Reaktion: $2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$ oder zu

$$lK = 5{,}25$$

für die Reaktion: $CO_2 \rightleftarrows CO + {}^1/_2\,(O_2)$.

Mit Hilfe dieser Konstanten berechnet nun Le Chatelier die Dissociationskoeffizienten x der Kohlensäure für verschiedene Temperaturen und Drucke, und erhält hierbei folgende Werte:

Temperatur in ° C.	Druck in Atmosphären					
	0,001	0,01	0,1	1	10	100
1000	0,007	0,003	0,0013	0,0006	0,0003	0,00015
1500	0,07	0,035	0,017	0,008	0,004	0,002
2000	0,40	0,125	0,08	0,04	0,03	0,035
2500	0,81	0,60	0,40	0,19	0,09	0,04
3000	0,94	0,80	0,60	0,40	0,21	0,10
3500	0,96	0,85	0,70	0,53	0,32	0,15
4000	0,97	0,90	0,80	0,63	0,45	0,25

Wie weit diese Zahlen mit den früher erwähnten Experimentaldaten übereinstimmen, zeigt folgende Tabelle:

Temperatur in ° C.	Druck in Atm.	Dissociationskoeffizient	
		berechnet	beobachtet
1300	1	0,003	0,002
1500	1	0,008	0,01
2000	6	0,035	$<$ 0,05
3000	1	0,40	0,4
3300	10	0,27	0,34 bis 0,39

Le Chatelier erwähnt noch, dass in dem Gliede $500 \int L_T \frac{dT}{T^2}$ mit steigender Temperatur L_T immer kleiner, T^2 aber immer grösser wird. Er schliesst hieraus, dass für $L_T = 0$ die Dissociation ein Maximum erreicht, das nicht weiter überschritten werden kann, und das um so kleiner ausfällt, je höher der Druck steigt, unter welchem man arbeitet. Dies wäre jedoch nur dann richtig, wenn die Bildungswärme der Kohlensäure nicht auch negative Werte annehmen könnte. Dann wird $500 \int L_T \frac{dT}{T^2}$ negativ, $l \frac{x^3}{(2x+1)(1-x)^2}$ aber positiv, und der Wert der Dissociationskoeffizienten steigt noch weiter.

J. E. Trevor und F. J. Kortright[1]) verfahren bei Berechnung der Dissociationskoeffizienten der Kohlensäure folgender-

1) American Chemical Journal XVI, (1894) p. 611.

massen: Eliminieren wir in der Gleichung (3) auf S. 8 die äussere Arbeit, d. h. arbeiten wir bei konstantem Volum, so wird

$$\frac{1}{AR}\int L\frac{dT}{T^2} = \Sigma n l c,$$

oder, wenn man differentiert:

$$d\,[\Sigma n l C] = \frac{L\,dT}{ART^2} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Um nun die Gleichgewichtsverschiebung für ein bestimmtes Temperaturintervall zu finden, müssen wir obige Gleichung zwischen Temperaturgrenzen integrieren. Das ist aber nicht so einfach, weil L von der spezifischen Wärme der reagierenden Substanzen abhängt, die Gesetze dieser Abhängigkeit aber nicht bekannt sind. Man kann hier wie folgt verfahren:

Die bei der absoluten Temperatur T absorbierte Reaktionswärme L_T, welche die Energiedifferenz des reagierenden Systems darstellt, ist offenbar gleich der, bei einer beliebig gewählten Normaltemperatur T_0 auftretenden Wärme L_0, für jeden Grad Temperaturdifferenz vermehrt um den Überschuss der gesamten Molekülwärme des Systems II (Endsystem) über das System I (Anfangssystem):

$$L_T = L_0 + \left(\frac{dQ_{II}}{dT} - \frac{dQ_I}{dT}\right)(T - T_0) \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

oder, wenn man für $\frac{dQ}{dT}$ die spezifische Wärme c einsetzt,

$$L_T = L_0 + (c_{II} - c_I)\,(T - T_0) \quad \ldots\ldots \quad (2\text{a})$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (1), so erhält man:

$$d\,[\Sigma n l C] = \frac{L_0}{AR}\cdot\frac{dT}{T^2} + \frac{c_{II} - c_I}{AR}\,\frac{(T - T_0)\,dT}{T^2} \quad \ldots \quad (3)$$

oder, wenn man $c_{II} - c_I = \triangle c$ setzt,

$$\int_{\Sigma n l C_I}^{\Sigma n l C_{II}} d\,[\Sigma n l C] = \frac{L_0 - T_0\cdot\triangle c}{AR}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2} + \frac{\triangle c}{AR}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} \quad \ldots \quad (4)$$

wobei die beiden Forscher die Annahme machen, dass die Differenz $\triangle c$ der spezifischen Wärmen innerhalb weiter Temperaturgrenzen konstant sei. Die Integration giebt nun:

$$\frac{\Sigma n l C_{II}}{\Sigma n l C_I} = \frac{L_0 - T_0\,\triangle c}{AR}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{\triangle c}{AR}\,l\cdot\frac{T_2}{T_1} \quad \ldots \quad (5)$$

Für die Dissociation der Kohlensäure müssen wir zunächst die Reaktionswärme — d. i. die Dissociationswärme von CO_2 — als Temperaturfunktion ausdrücken. Die Dissociationswärme von 1 Molekül CO_2 (d. i. der negative Wert der Verbrennungswärme von CO ist nach den besten Bestimmungen (Berthelot, Ann. chim. phys. (5), **13**, 11, 1878) bei konstantem Druck und 18° C. = — 68170 cal., oder bei konstantem Volum und für 2 Mole CO_2 [1])

$$L_{291} = -2\left(68170 - \frac{AR}{2} T\right)$$
$$= -2\,(68170 - 291).$$

Wir haben somit für die absolute Temperatur T

$$L_T = -2\,(68170 - 291) + \triangle c\,(T - 291) \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

worin $\triangle c$ die Differenz der totalen Molekularwärme des Systemes im End- und Anfangszustande darstellt:

$$\triangle c = 2\,c_{co} + c_{o_2} - 2\,c_{co_2}.$$

Nehmen wir die spezifischen Wärmen der permanenten Gase als unabhängig von der Temperatur an [2]) und setzen wir für die Kohlensäure den Le Chatelierschen Ausdruck ein, so haben wir:

$$\triangle c = 2 \times 6{,}79 + 6{,}96 - 2\,(6{,}8 + 0{,}0072\,T)$$

bei konstantem Druck, oder wenn wir die bekannten Verhältniszahlen $k = \frac{c_p}{c_o}$ benutzen:

$$\triangle c = \frac{2 \times 6{,}79}{1{,}4} + \frac{6{,}96}{1{,}41} - \frac{2\,(6{,}8 + 0{,}0072\,T)}{1{,}3}$$

bei konstantem Volum.

Das giebt:

$$\triangle c = 4{,}17 - 0{,}011077\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Substituiert man diesen Wert in (6), so erhält man:

$$L_T = -133963 + 7{,}393407\,T - 0{,}011077\,T^2 \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

---

1) Da bei der vollständigen Dissociation aus 2 Molen CO_2 3 Mole CO und O_2 gebildet werden.

2) Wiedemann fand für CO:

zwischen 23° und 99° C.: 0,2425 Kal. bei konstantem Druck,
„ 26° „ 198° „ : 0,2426 „ „ „ „

Régnault fand für O_2:

zwischen 13° und 207° C.: 0,2175 Kal. bei konstantem Druck.

Nun können wir den vollständigen Ausdruck schreiben:

$$log.\frac{n\Sigma C_{II}}{n\Sigma C_I} = \frac{1}{AR}\int_{T_1}^{T_2}\frac{L_T}{T^2}.dT$$

$$= \frac{1}{4{,}6}\int_{T_I}^{T_{II}}\left(\frac{133963}{T^2} + \frac{7{,}393407}{T} - 0{,}011077\right) dT\,^{1)}$$

$$= 29122{,}3\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + 3{,}696703\ log.\frac{T_2}{T_1}$$

$$+ 0{,}002408\ (T_1 - T_2)\,^{2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Aus dieser Gleichung berechnen sich die Werte von $log.n\Sigma C$ für jede beliebige Temperatur, aus einem einzigen für eine bestimmte beliebige Temperatur giltigen Werte. Trevor und Kortright legen dieser Berechnung dieselben Daten zu Grunde, wie Le Chatelier, und erhalten für L_t

t =	T =	L_t =
0° C.	273° C.	67578 Kal [3])
„ = 18° „	„ = 291° „	„ = 67588 „
„ = 500° „	„ = 773° „	„ = 66508 „
„ = 1000° „	„ = 1273° „	„ = 62662 „
„ = 1500° „	„ = 1773° „	„ = 56125 „
„ = 2000° „	„ = 2273° „	„ = 46767 „
„ = 2500° „	„ = 2773° „	„ = 34640 „
„ = 3000° „	„ = 3273° „	„ = 19742 „
„ = 3555° „	„ = 3828° „	„ = ± 0 „
„ = 4000° „	„ = 4273° „	„ = − 18343 „

Ferner finden sie für den Dissociationskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen und Drucken:

Temperatur °C.	Druck in Atmosphären					
	0,001	0,01	0,1	1	10	100
1000	0,0011	0,0005	0,00024	0,00011	0,00005	0,000024
1500	0,095	0,046	0,022	0,01	0,005	0,002
2000	0,577	0,347	0,183	0,09	0,043	0,02
2500	0,870	0,696	0,460	0,257	0,130	0,063
3000	0,939	0,834	0,627	0,400	0,216	0,108
3500	0,954	0,870	0,697	0,461	0,257	0,130
3555	0,954	0,871	0,698	0,462	0,258	0,131
4000	0,951	0,864	0,686	0,450	0,249	0,126

1) $AR = 4{,}6$ gesetzt.

2) Hier sind bequemlichkeitshalber gemeine Logarithmen angewendet.

3) Dieser Wert ist kleiner als der folgende, also offenbar fehlerhaft.

Trevor und Kortright berechnen also thatsächlich ein Dissociationsmaximum bei 3555° C.

Mit den Le Chatelierschen Zahlen stimmen die vorstehenden nur wenig überein, ein Vergleich mit den direkten Beobachtungen ergiebt:

Temperatur ° C.	Druck in Atmosph.	Dissociationskoeffizient	
		berechnet	beobachtet
1300	1	0,0024	0,002
1500	1	0,01	0,01
2000	6	0,05	< 0,05
3000	1	0,40	0,40
3300	10	zwisch. 0,257 u. 0,258	0,34 bis 0,39

Die mangelhafte Übereinstimmung zwischen diesen beiden Berechnungen untereinander, sowohl als mit den Beobachtungsdaten (namentlich für hohe Temperaturen) bieten Veranlassung, die Gleichgewichtskonstante nochmals zu berechnen, und dabei auch die Änderung der spezifischen Wärme der permanenten Gase mit der Temperatur zu berücksichtigen.[1])

Für die Reaktionsgleichung

$$CO_2 \rightleftarrows CO + {}^1/_2\,(O_2)$$

lautet die Gleichgewichtsgleichung:

$$500 \int L \frac{dT}{T^2} + {}^1/_2\, l P + l \,.\, \frac{x^{3/2}}{(2+x)\,{}^1/_2\,(1-x)} = l K.$$

Zur Berechnung von L_t diente die Gleichung:

$$L_t = L_{15} + [\Sigma C_{(\text{Endzustand})} - \Sigma C_{(\text{Anfangszustand})}]\,(T - T_0).$$

Für die mittleren spezifischen Wärmen der hier vorkommenden Gase wurden zunächst die von H. Le Chatelier[2]) aufgestellten Gleichungen benutzt:

a) für Kohlensäure:

$$\overset{T}{\underset{T_0}{C}} = 6{,}5 + 0{,}0037\,(T + T_0),$$

oder

$$\overset{273+t}{\underset{273}{C}} = 6{,}5 + 0{,}0037\,(546 + t)$$

$$= 8{,}52 + 0{,}0037\,t,$$

---

1) Jüptner und Kaufmann.

2) Vorlesungen.

b) für permanente Gase:

$$\overset{T}{\underset{T_0}{C}} = 6{,}5 + 0{,}0006\,(T + T_0),$$

oder

$$\overset{273+t}{\underset{273}{C}} = 6{,}5 + 0{,}0006\,(546 + t)$$

$$= 6{,}83 + 0{,}0006\,t.$$

Nach den Beobachtungen ist $L_{15} = -68{,}2$ Kal., somit erhalten wir

$$L_{3000^\circ} = -48{,}16 \text{ Kal.}$$

Setzen wir diesen Wert in die allgemeine Gleichung ein, so erhalten wir

$$lK = 7{,}3571 + 2{,}3025851\,(-0{,}565167) = +6{,}0558$$

(also um etwa 0,8 grösser als Le Chatelier).

Hieraus berechnen sich die Werte von L_T sowie die Dissociationskoeffizienten für verschiedene Temperaturen und Drucke wie folgt:

Temp. °C.	L_T in Kal.	Druck in Atmosphären					
		0,001	0,01	0,1	1	10	100
1000	— 67,12	0,00002	0,0000075	0,000004	0,000002	0,000001	0,0000004
1500	— 64,48	0,004	0,002	0,0008	0,00044	0,00024	0,00008
2000	— 60,44	0,094	0,045	0,02	0,01	0,0048	0,0029
2500	— 55,00	0,575	0,355	0,19	0,092	0,044	0,02
3000	— 48,16	0,935	0,835	0,625	0,40	0,215	0,11
3500	— 39,92	0,981	0,974	0,92	0,805	0,575	0,36
4000	— 30,28	0,998	0,995	0,985	9,96	0,88	0,70

Also wieder ganz andere Zahlen, wie Le Chatelier oder Trevor und Kortright. Der Vergleich mit den Beobachtungen ergiebt:

Temperatur °C.	Druck in Atmosph.	x	
		berechnet	beobachtet
1300	1	0,0001	0,002
1500	1	0,00044	0,01
2000	6	0,0056	< 0,05
3000	1	0,40	0,40
3300	10	0,55	0,34 bis 0,39

Da sich auch mit den experimentellen Werten keine gute Übereinstimmung ergiebt, wurden die Berechnungen nochmals wiederholt, und hierbei die von Berthelot und Vielle für das Temperaturintervall von 2000 bis 4000° C. ermittelten spezifischen Wärmen:

a) für Kohlensäure:

$$\overset{273+t}{\underset{273}{C}} = 18{,}1 + 0{,}0015\ t,$$

b) für permanente Gase:

$$\overset{273+t}{\underset{273}{C}} = 3{,}5 + 0{,}0016\ t.$$

benutzt.

Man erhielt so die folgenden Werte für den Dissociationskoeffizienten:

Temperatur ° C.	Druck in Atmosphären					
	0,001	0,01	0,1	1	10	100
2000	0,32	0,285	0,075	0,043	0,016	0,007
2500	0,79	0,56	0,348	0,182	0,092	0,045
3000	0,95	0,865	0,670	0,400	0,255	0,125
3300	—	0,93	0,818	0,60	0,382	0,200
3500	—	0,96	0,870	0,695	0,46	0,255
4000	—	—	0,94	0,835	0,64	0.400

Diese Zahlen weichen von den vorher berechneten erheblich ab, stimmen aber dafür mit den Beobachtungen weit besser überein:

Temperatur ° C.	Druck in Atm.	x berechnet	x beobachtet
2000	6	0,0163	$< 0{,}05$
3000	1	0,40	0,40
3300	10	0,382	0,34 bis 0,39

Die Ursache der Differenzen liegt in der Unsicherheit der spezifischen Wärmen, doch darf nicht vergessen werden, dass auch die experimentellen Beobachtungen (namentlich für die kleinen Werte der Dissociationskoeffizienten bei niedrigeren Temperaturen) nichts weniger als sicher sind.

Die Dissociation der Kohlensäure wurde hier ausführlich besprochen, um zu zeigen, dass die landläufigen Zahlen nichts weniger als verlässlich sind, dass also auf dieselben keine sicheren Schlüsse zu bauen sind.

Fünftes Kapitel.

Verhalten des Eisens gegen Kohlenstoff.

Dass der Kohlenstoff sowohl von flüssigem als festem Eisen gelöst werden kann, wurde schon früher (Bd. I und II, mehrfach erwähnt; ebenso, dass derselbe in verschiedenen Formen im Eisen auftritt. — (Bd. I, S. 125 ff.).

Seither sind einige weitere Studien auf diesem Gebiete veröffentlicht worden, auf welche an dieser Stelle näher eingegangen werden muss.

Hugh P. Tiemann[1]) hat die Temperaturgrenzen untersucht, innerhalb welcher in reinem (d. i. an sonstigen Begleitstoffen möglichst armen) Roheisen Graphit oder Temperkohle abscheidet.[2])

Ein Roheisen mit 4,5 % Gesamt-Kohlenstoff sollte nach Roozeboom's Annahme beim Erwärmen auf verschiedene Temperaturen an näheren Bestandteilen enthalten:

	Über 1150°	Über 1130°	Unter 1130°	Über 1000°	Unter 1000°	Unter 690°
Fe	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5
C (total) . .	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Graphit . .	—	0,4	2,6	2,8	—	—
Martensit . .	—	—	97,4	97,2	40,8	—
Cementit . .	—	—	—	—	59,2	65,8
Perlit . . .	—	—	—	—	—	34,2

Die Berechnung erfolgte in nachstehender Weise.

Das gewählte Roheisen habe die Zusammensetzung:

Eisen . . . . 95,5 %
Kohlenstoff . . . . 4,5 „

Oberhalb 1130° wird der über 4,3 % enthaltene Kohlenstoff als Graphit abgeschieden:

$$\text{Graphit} = 4{,}5 - 4{,}3 \times 0{,}955 = 0{,}4\ \%.$$

1) „The Metallographist", 1091, p. 313.

2) Die Studien von Backhuis-Roozeboom, auf welche sich diese Arbeit bezieht, sowie die einschlägigen Abhandlungen von Le Chatelier, Osmond, Stead und dem Verfasser sind im zweiten Teile dieses Werkes (S. 11—63) ausführlich behandelt worden.

Bei 1130° entsteht das eutektische Gemenge von Graphit und Martensit mit 2% Kohlenstoff, indem sich der überschüssige Kohlenstoff wieder als Graphit abscheidet:

$$= 4{,}1 - 2 \times 0{,}955 = 2{,}2\ \%.$$

Der Gesamt-Graphitgehalt beträgt somit nur $2{,}2 + 0{,}4 = 2{,}6\ \%$ und der Martensitgehalt $= 100 - 2{,}6 = 97{,}4\ \%$.

Zwischen 1130° und 1000° sinkt der Kohlenstoffgehalt des Martensites von 2,0% auf 1,8%, während sich gleichzeitig als Graphit ausscheidet

$$= 1{,}9 - 0{,}955 \times 1{,}8 = 0{,}2\ \%,$$

so dass jetzt im ganzen an Graphit vorhanden sind:

$$0{,}2 + 2{,}2 + 0{,}4 = 2{,}8\ \%,$$

während der Martensitgehalt beträgt

$$= 100 - 2{,}8 = 97{,}2\ \%.$$

Unter 1000° verbindet sich der Martensit mit dem Graphit nach der Gleichung:

Martensit mit 1,8 % C + Graphit = Cementit (Fe_3C).

Da der Cementit 6,7 % C enthält, wären zur Umwandlung des ganzen vorhandenen Eisens in Cementit $6{,}7 \times 0{,}955 = 6{,}4\ \%$ Kohlenstoff erforderlich. Da jedoch der Martensit schon 1,8 % C enthält, verringert sich diese Menge auf $6{,}4 - 1{,}8 = 4{,}6\ \%$.

Stellt x die Cementitmenge dar, welche aus dem vorhandenen Graphit gebildet werden kann, so haben wir:

$$97{,}2 : x = 4{,}6 : 2{,}8,$$

oder

$$x = 59{,}2\ \%,$$

so dass noch an Martensit übrig bleibt:

$$= 100 - 59{,}2 = 40{,}8\ \%.$$

Unter 690° verwandelt sich der Martensit in Perlit und Cementit, da der Perlit nur 0,85 % C enthält. Setzt man die Menge von

$$\text{Perlit} = x,$$

$$\text{Martensit} = y,$$

so haben wir:

$$x + y = 40{,}8$$

und

$$0{,}85\,x + 6{,}7\,y = 1{,}8 \times 40{,}8,$$

woraus folgt:

$$x = 34{,}2$$
$$y = 6{,}6.$$

Wir haben somit:

Gesamt-Cementitgehalt = 59,2 + 6,6 = 65,8 %
Perlit = 34,2 %.

Um die Richtigkeit dieser Annahmen zu prüfen, hat Tiemann ein weiches schwedisches Eisen von folgender Zusammensetzung benutzt:

Phosphor	0,031 %
Schwefel	0,002 „
Silicium	0,000 „
Mangan	0,040 „
Gebundener Kohlenstoff . .	0,030 „

Dieses vollständig siliciumfreie Material wurde mit Zuckerkohle im Tiegel gekohlt. Das erhaltene Metall enthielt:

Gebundenen Kohlenstoff . .	4,271 %
Graphit	0,255 „
Gesamt-Kohlenstoff . . .	4,526 „
Silicium	0,000 „

(Das geschmolzene Metall war in Wasser von 15° C. gegossen worden.)

Dieses Metall wurde nun mittels des Howe'schen elektrischen Tiegelofens in einem Magnesiatiegel auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die Temperaturmessung erfolgte mit dem Le Chatelier-Pyrometer, das mit dem Metall in unmittelbare Berührung gebracht wurde. In allen Fällen (den letzten ausgenommen) wurde das erhitzte Metall in einer Kältemischung (—5°) ohne vorherige Kühlung gehärtet. Diese Härtung erfolgte entweder unmittelbar, nachdem das Metall die gewünschte Temperatur erreicht hatte, oder nachdem es längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten worden war. Das Eisen war rings von MgO umgeben und das ganze mit einer dünnen Schicht Zuckerkohle bedeckt. Trotzdem fand eine oberflächliche Oxydation statt, doch wurde diese Oxydschicht vor der Analyse sorgfältig entfernt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Temperatur °C.	Erhitzungsdauer bis zur Maximal-Temperatur	Erhitzungsdauer bei der Maximal-Temperatur	Temperatur der Härtungs-flüssigkeit	Graphit %	Gesamt-Kohlenstoff %
	Original-Probe		15 °	0,255	4,526
906	30 Min.	0	— 5 „	0,260	nicht best.
1006	10 „	0	— 5 „	0,261	„ „
1115	10 „	0	— 5 „	0,263	4,254
996—1010	10 „	1 h	— 5 „	0,252	nicht best.
1056—1061	15 „	1 h	— 5 „	0,268	„ „
1113—1116	30 „	1 h	— 5 „	0,262	„ „
1053	10 „	0	— 5 „	0,254	„ „
998 - 1012	55 „	3 h	— 5 „	0,264	1,972

Aus vorstehendem ergiebt sich, dass der Graphitgehalt ziemlich konstant bleibt. Während bei vorstehenden Versuchen die Proben erwärmt wurden, fand bei den folgenden vor der Härtung Abkühlung statt, wie es bei Roozeboom vorausgesetzt wird. Es ergab sich:

Maximaltemperatur	1300° C.
Härtungstemperatur	1040° „
Erhitzungsdauer bis zum Temperatur-Maximum	50 Min.
Erhitzungsdauer am Maximum	0 „
Abkühlungsdauer vom Maximum bis zur Härtungstemperatur	8 „
Temperatur der Härtungsflüssigkeit . .	24° C.
Graphit ursprünglich	0,255 %
„ nach dem Härten	0,677 „

Dieses Ergebnis würde für die Roozeboom'sche Anschauung sprechen, während die ersten Versuche das Gegenteil andeuten. Möglicherweise übt das Silicium eine katalytische Wirkung aus, wofür ja zahlreiche Beispiele bei anderen Reaktionen sprechen. Leider wurde nur der Graphit, nicht aber auch der gebundene Kohlenstoff bestimmt, was wichtig gewesen wäre, weil ja bei dem Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen Eisen und Graphit der Kohlenstoffgehalt des ersteren, nicht aber die Menge des letzteren massgebend ist. Übrigens zeigen die einzelnen Bestimmungen, dass der Gesamtkohlenstoff — also offenbar auch der gebundene Kohlenstoff eine Verminderung erlitten hat.

Welchen Einfluss ein Siliciumgehalt auf diese Verhältnisse ausübt, zeigen die Versuche mit einem Eisen von folgender Zusammensetzung:

Gebundener Kohlenstoff	3,438
Graphit	0,938
Gesamt-Kohlenstoff	4,367
Silicium	0,75

Die übrigen Verunreinigungen waren dieselben wie im vorigen Falle. Dieses Material ergab folgende Resultate:

Temperatur °C.	Erhitzungsdauer		Temperatur der Härtungsflüssigkeit	Graphit %	Gesamt-Kohlenstoff %
	bis zur Maximaltemperatur	bei der Maximaltemperatur			
Original-Probe			15°	0,938	4,376
975	15 Min.	0	— 5 „	1,690	nicht best.
1125	30 „	0	— 5 „	2,795	„ „

Die Thatsache, dass unterhalb der kritischen Temperatur von 1000° C. Graphit gebildet worden war, zeigt, dass — wenn Roozeboom's Ansichten für nur Kohlenstoff enthaltendes Eisen richtig sind — die Gegenwart von Silicium hier einen bedeutenden Einfluss ausübt.

Dass diese Einwirkung des Silicium mit steigender Temperatur wächst, könnte aus der gleichzeitig steigenden Plastizität erklärt werden. Die Gegenwart von Silicium könnte dann auch die Royston'schen Ergebnisse (siehe Teil II, S. 37, 40 und 50) erklären und begreiflich machen, warum der bei hoher Temperatur gebildete Graphit bei der Abkühlung nicht in Cementit umgewandelt wurde (siehe übrigens die Ansicht Osmonds, II. Teil, S. 37).

Die Kühlungskurve zeigte ausser dem Umwandlungspunkte bei 690° C. keinerlei andere bestimmte Verzögerung, was jedoch möglicherweise auch auf eine der folgenden Ursachen zurückgeführt werden kann:

1. weil die Kühlung in den benutzten Laboratoriumöfen nicht langsam genug durchgeführt werden konnte;

2. weil — wie die Versuche zu zeigen scheinen — der Prozess möglicherweise nicht umkehrbar ist, oder

3. weil das Metall bei hohen Temperaturen an der Oberfläche kräftig entkohlt wird, und weil gerade diese Teile der Probe mit dem Thermoelemente in Berührung stehen.

G. Charpy und L. Grenet[1]) haben die Frage der Umwandlung von Graphit in Cementit an zahlreichen Eisenproben studiert, namentlich aber folgende fünf Metallproben in Untersuchung genommen, die bei annähernd gleichem Gesamtkohlenstoff und verschiedenem Siliciumgehalte nur sehr geringe Mengen anderer Begleitstoffe enthielten:

No.	*C*	*Si*	*Mn*	*S*	*P*
1	3,60 %	0,07 %	0,03 %	0,01 %	Spur
2	3,40 „	0,27 „	Spur	0,02 „	0,02 %
3	3,25 „	0,80 „	Spur	0,02 „	0,03 „
4	3,20 „	1,25 „	0,12 %	0,01 „	0,01 „
5	3,30 „	2,10 „	0,12 „	0,02 „	0,01 „

Die in kaltem Wasser abgekühlten Proben enthielten im allgemeinen keine merklichen Mengen Graphit; nur die letzte enthielt 0,20 %.

Stücke dieser Eisenproben wurden mehr oder weniger lange Zeit auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt und dann in kaltem Wasser abgelöscht. In den so behandelten Proben wurde dann der Gehalt an Gesamtkohlenstoff und an Graphit[2]) bestimmt; der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff entspricht dann der Differenz. Ebenso wurde auch in jeder Probe der Siliciumgehalt ermittelt.

Aus diesen Untersuchungen ziehen die Verfasser folgende Schlüsse:

1. Die Abscheidung von Graphit beginnt bei einer um so niedrigeren Temperatur, je höher der Siliciumgehalt ist.

So zeigt sich bei Probe 1, die nur Spuren von Silicium enthält, bei längerem Erhitzen auf 1100° oder auf niedere Temperaturen keine Graphitabscheidung. Hingegen tritt eine solche bei 1150° ein.

In der Probe 2 ist nach vierstündigem Erhitzen auf 700°, 800°, 900° oder 1000° C. kein Graphit nachweisbar; beim Erhitzen auf 1100° tritt er jedoch auf.

1) Bulletin de la Société d'Encour. März 1902.

2) Inklusive Temperkohle.

In Probe 3 erschienen schon nach dem Erhitzen auf 800° C., Spuren von Graphit.

Bei Probe 4 und 5 genügte schon eine Erhitzung auf 650° C., um Kohlenstoffabscheidung zu bewirken. Bei letzterer Probe war schon sechsstündiges Erhitzen auf 650° hinreichend, um den Graphitgehalt von 0,10 auf 2,83 % zu erhöhen.

2. Hat die Graphitabscheidung einmal begonnen, so schreitet sie auch bei niedrigeren Temperaturen, als jene, bei welchen sie begonnen hat, weiter fort.

So enthielt ein Stück der Probe 1 nach Erhitzen auf 1170° C. und Abschrecken nur 0,50 % Graphit und 2,61 % gebundenen Kohlenstoff. Ein anderes Stück desselben Metalles wurde gleichzeitig auf 1170° C. erhitzt, dann langsam auf 700° C. abgekühlt und abgeschreckt. Es enthielt dann 1,87 % Graphit und 0,43 % gebundenen Kohlenstoff. In ähnlicher Weise gab ein Stück der Probe 3 nach dem Erhitzen auf 1170° C. und Abschrecken 1,42 % Graphit und 1,69 % gebundenen Kohlenstoff; nach Erhitzen auf 1170° C., langsamem Abkühlen auf 700° C. und Abschrecken aber 2,56 % Graphit und 0,38 % gebundenen Kohlenstoff.

3. Bei konstanter Temperatur findet die Graphitabscheidung in um so schwächerem Grade statt, je niederer diese Temperatur, und je kleiner der Siliciumgehalt ist.

Dies ist aus folgenden Zusammenstellungen deutlich erkennbar.

Probe 3; Eisen mit 0,80 % Silicium.

Temperatur °C.	Dauer der Erhitzung Stunden	Graphit %	geb. Kohlenstoff %
800	1	0,10	3,19
800	4	0,22	3,07
900	1	0,30	2,97
900	2	0,60	2,40
900	4	1,58	1,14
1000	1	0,37	2,94
1000	2	1,50	1,41
1000	4	1,47	1,29

Probe 4; Eisen mit 1,20% Silicium.

Temperatur °C.	Dauer der Erhitzung Stunden	Graphit %	geb. Kohlenstoff %
700	1	0,06	3,42
700	2	0,11	3,30
700	4	0,20	3,13
800	1	0,12	3,08
800	2	0,51	2,47
800	4	1,64	1,56
900	1	2,28	0,90
900	2	2,32	0,90
900	4	3,35	0,99

Probe 5; Eisen mit 2% Silicium.

Temperatur °C.	Dauer der Erhitzung Stunden	Graphit %	geb. Kohlenstoff %
700	1	1,39	1,90
700	2	2,09	1,19
700	4	2,67	0,28
800	1	2,36	0,78
800	2	2,31	0,89
800	4	2,43	0,54
900	1	2,33	0,88
900	2	2,32	0,90
900	4	2,33	0,90

Aus diesen Zusammenstellungen ist ersichtlich, dass bei Probe 5 das Gleichgewicht bei 900° C. schon nach einer Stunde erreicht wurde, weil der Graphitgehalt auch bei weiterem Erhitzen keine Änderung mehr erleidet. Hingegen ist die Probe 3 selbst nach vierstündigem Erhitzen noch weit vom Gleichgewichte entfernt.[1]) Bei

1) Diese Ausdrucksweise ist nicht ganz richtig, weil für den Gleichgewichtszustand nicht der Gehalt des Eisens an Graphit (und Temperkohle), sondern nur jener an gebundenem Kohlenstoff massgebend ist. Hingegen ist es auffallend, dass namentlich bei Probe 5 bei vierstündigem Erhitzen der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff um so kleiner wird, je niedriger die Erhitzungstemperatur liegt. Es scheint somit der gebundene Kohlenstoff — also vermutlich das Eisencarbid — (wenigstens bei Gegenwart von viel Silicium) bei niederen Temperaturen weniger stabil zu sein.

siliciumärmerem Eisen ist diese Erscheinung nicht bemerklich, weil bei diesem die Umwandlung erst bei weit höheren Temperaturen auftritt.

4. Der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, der dem Gleichgewichte bei einer gegebenen Temperatur entspricht, verringert sich mit wachsendem Siliciumgehalte.

Die folgende Tabelle giebt die Versuchsergebnisse nach vierstündigem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen. Bei den Proben 1 und 2 wurde bis 1150° C. erhitzt und dann langsam bis auf die angegebene Temperatur erkalten lassen.

Probe	1100° C.		1000° C.		900° C.		700° C.	
	Graphit %	geb. *C* %	Graphit %	geb. *C* %	Graphit %	geb. *C* %	Graphit %	geb. *C* %
1	1,15	1,74	1,03	1,74	—	—	1,87	0,43
2	1,26	1,93	1,00	1,62	—	—	—	—
3	1,61	1,26	1,60	1,52	1,67	1,17	2,56	0,38
4	2,10	1,02	2,20	0,98	2,32	0,90	—	—
5	2,18	1,00	2,10	0,93	2,33	0,90	2,67	0,28

5. Der dem Gleichgewichte entsprechende Gehalt von gebundenem Kohlenstoff verringert sich mit der Temperatur.

Schon die früher mitgeteilten Zahlen zeigen diese Verringerung. Die folgende Zusammenstellung bezieht sich auf zwei Versuchsreihen, bei welchen eine möglichst grosse Annäherung an den Gleichgewichtszustand zu erreichen getrachtet wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Proben 1 und 3 in Holzkohlenpulver eingebettet auf 1170 °C. erhitzt und sehr langsam erkalten lassen, so dass die Temperaturabnahme 50° pro Stunde betrug. War die gewünschte Temperatur erreicht, so wurde die Probe zwei Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten und dann abgeschreckt. Für Temperaturen unter 900° wurde die Erhitzung am Ende des Tages unterbrochen und am nächsten fortgesetzt.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur in °C.	Probe 1		Probe 3	
	Graphit %	geb. Kohlenstoff %	Graphit %	geb. Kohlenstoff %
1170	0,50	2,61	1,42	1,69
1100	1,15	1,74	1,49	1,48
1000	1.03	1,74	1,35	1,55
900	—		1,91	0,99
800	1,15	1,31	2,09	0,43
700	1,87	0,43	2,56	0,38

Die Resultate der mikroskopischen Untersuchung stimmten mit denen der chemischen Analyse überein, ohne neue Aufschlüsse zu geben. Im ursprünglichen Zustande zeigten alle Proben das bekannte Aussehen des weissen Roheisens (Fig. 1, Tafel I). Beim Erhitzen siliciumfreier Eisensorten auf verschiedene Temperaturen zeigten die Dimensionen der Bestandteile Veränderungen und auch die Konzentration des Martensites variierte nach bekannten Gesetzen. Bei siliciumhaltigen Eisensorten ist der Graphit nach dem Polieren ohne jede Ätzung leicht sichtbar. Die Natur des abgeschiedenen Kohlenstoffes ändert sich mit der Abscheidungstemperatur und mit dem Siliciumgehalte.

Die Fig. 2 bis 6, Tafel I und II stellen andere mikroskopische Präparate dieser Untersuchungsserien dar.

Die Untersuchung von Proben, bei denen das Gleichgewicht bei niedrigeren Temperaturen erreicht worden war, zeigt, dass die Umwandlung in einzelnen Partien so weit fortgeschritten war, dass wir den Graphit in unmittelbarer Berührung mit Ferrit finden (Fig. 6, Tafel II). Offenbar sind dies jene Regionen, in welchen die Umwandlung eine vollständige war. Es muss somit das stabile Gleichgewicht in kalten Eisenkohlenstofflegierungen der Koëxistenz der zwei Phasen: reines Eisen und Kohlenstoff entsprechen. Alle anderen in Eisen und Stahl vorkommenden Gefügebestandteile (namentlich der Cementit) würden daher bei niederer Temperatur nicht stabil sein. Charpy und Grenet vergleichen dieses Verhalten mit dem des Phosphors, dessen rote Modifikation in der Kälte stabil ist, während die unstabile weisse Form trotzdem oft gewonnen und benutzt wird.

Die hier betrachteten Eisensorten zeigten zwei sehr deutlich erkennbare kritische Punkte, deren einer in der Nähe von 700° der Umwandlung Martensit $\rightleftarrows$ Perlit entspricht, während der zweite, gleichfalls sehr scharf markierte, bei den verschiedenen Proben folgende Lage hat:

Probe	Erhitzung	Abkühlung
1	1140°	1120°
2	1165°	1145°
3	1137°	1130°
4	1165°	1137°
5	1165°	1145°

Ob dieser kritische Punkt der Wiederlösung des eutektischen Gemenges Martensit-Graphit oder Martensit-Cementit, oder beider

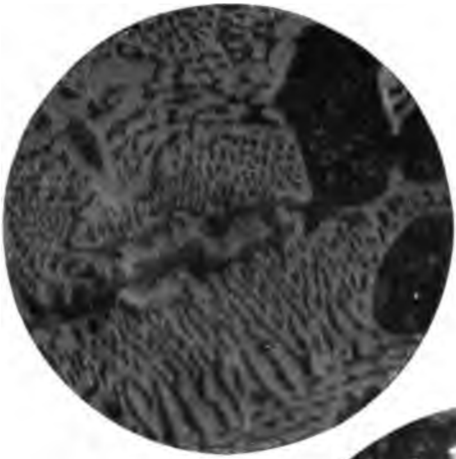


Fig. 1.
Weisses Roheisen
3,60 % C.



Fig. 2.
Roheisen 3,40 % C.
Auf 1000° erhitzt; poliert.



Fig. 3.
Roheisen 3,25 % C.
Auf 1000° erhitzt, poliert.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.



Fig. 4.
Roheisen 3,30 % *C*.
Auf 1000° erhitzt, poliert.

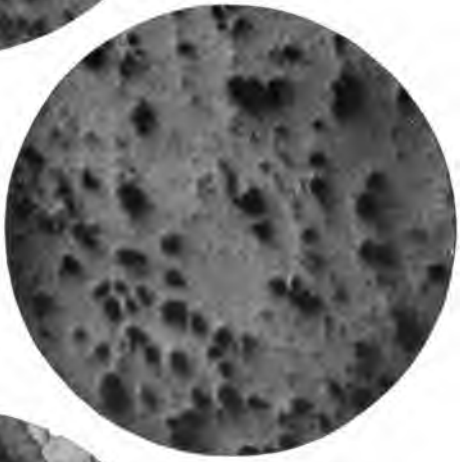


Fig. 5.
Dasselbe, auf 800° erhitzt, poliert.

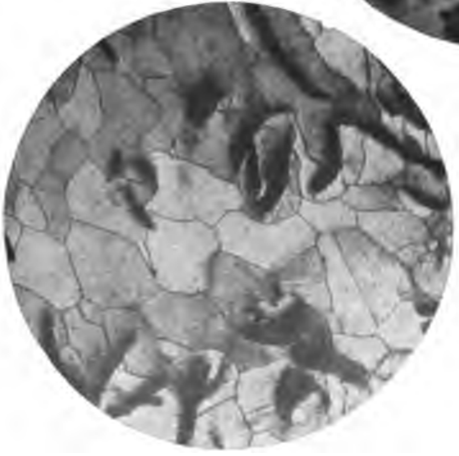
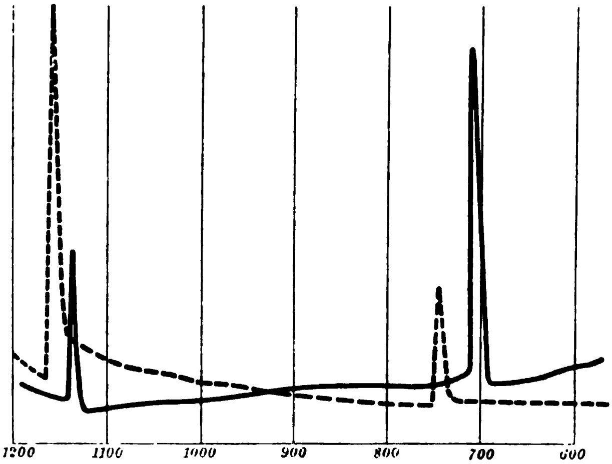


Fig. 6.
Ferrit und Graphit.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

zusammen entspricht, konnte nicht ermittelt werden. Er hat jedoch die besondere Eigentümlichkeit, dass er (entgegengesetzt den übrigen kritischen Punkten) beim Erhitzen viel entschiedener auftritt, als bei der Abkühlung (Fig. 7).

Fig. 7.



Fassen wir die bisherigen Forschungen auf diesem Gebiete zusammen, so ist es nicht ganz leicht sich davon eine Vorstellung zu machen. Vielleicht kann folgender Erklärungsversuch hierzu beitragen.

In einem aus den beiden Phasen Eisen und Kohlenstoff bestehenden System wirken bei niederen Temperaturen beide nicht aufeinander ein. Im stabilen Gleichgewichte bleiben somit beide Phasen unverändert nebeneinander bestehen. Mit steigender Temperatur scheinen sich wachsende Mengen des Kohlenstoffes im Eisen zu Martensit zu lösen. Wird nun das System rasch unter A_1 abgekühlt, so tritt keine weitere Veränderung ein, d. h. der gebildete Martensit bleibt als solcher erhalten. Erfolgt die Abkühlung langsamer, so verwandelt sich der Martensit zuerst in Troostit, dann in Perlit, ohne dass es zu einer Kohlenstoffausscheidung kommt. Erst bei äusserst langsamer Abkühlung tritt die Ausscheidung von Kohlenstoff ein, und man gelangt zum stabilen Gleichgewichte.

Hat das Eisen bei hohen Temperaturen in Berührung mit Kohlenstoff bedeutende Mengen des letzteren aufgenommen, so scheidet sich bei der gewöhnlichen Abkühlung aus dem Martensit nicht Kohlenstoff, sondern Cementit ab; nur bei sehr langsamer Abkühlung findet wie im früheren Falle Ausscheidung von Kohlenstoff statt.

Bei noch höheren Temperaturen und kohlenstoffreichen Eisenlegierungen findet schon bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit leichter die Ausscheidung von Kohlenstoff (Graphit) statt (graues Roheisen). Bei etwas rascherer Abkühlung kann sie jedoch unterbleiben (weisses Roheisen), oder es kann an einzelnen Stellen Graphitabscheidung stattfinden, an anderen nicht (halbiertes Roheisen).

Die Form, in welcher der Kohlenstoff ausgeschieden wird (ob als Graphit oder Temperkohle), scheint von der Abscheidungstemperatur abzuhängen.

Bei Gegenwart von Mangan wird die Abscheidung des Kohlenstoffes erschwert (offenbar weil derselbe in Mangan weit leichter löslich ist), durch Silicium aber begünstigt (ein Vorgang, der dem „Aussalzen“ der Seifenlösungen analog zu sein scheint).

Ganz ähnlich, wie sich die Kohlenstoffeisenlösungen verhalten, scheint dies auch das Eisenkarbid zu thun, indem auch hier bei höheren Temperaturen Kohle ausgeschieden wird.

Sechstes Kapitel.

Verhalten des Eisens gegen andere Elemente (Phosphor).

Über das Verhalten von Eisen und Phosphor wurde schon früher (Teil I, S. 119 und 383, Teil II, S. 219) gesprochen. Von besonderer Wichtigkeit sind namentlich die Untersuchungen von Stead (2. Teil, Nachträge, S. 383). Zur Ergänzung des dort Gesagten möge noch folgendes erwähnt werden.

Von phosphorhaltigem kohlenstofffreiem Eisen unterscheidet Stead folgende Klassen:

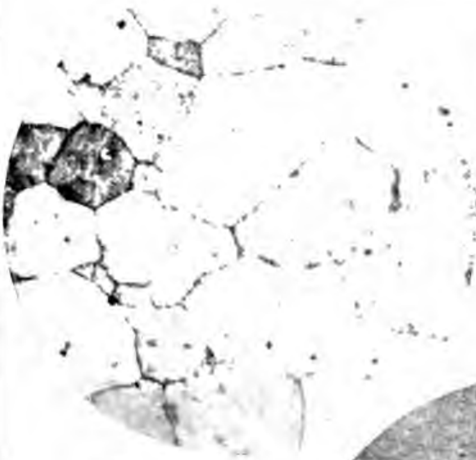


Fig. 8.

Typus der Eisen-Phosphor-Legierungen mit weniger als 1,7 % *P*.
(Polygonale krystallinische Körner. Feste Lösung von Fe_3P in *Fe*. Bei gleicher thermischer Behandlung wächst die Korngrösse mit dem Phosphorgehalte.)
$\frac{50}{1}$.

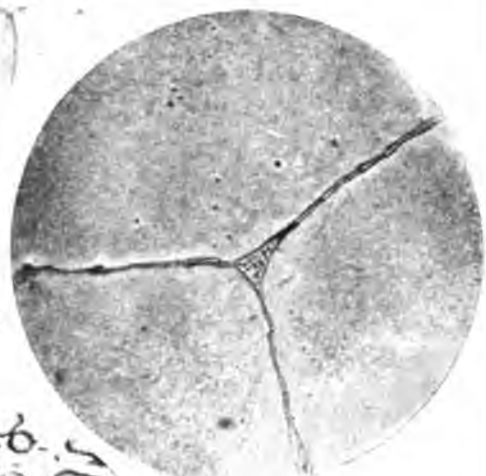


Fig. 9.

Kohlenstofffreies Eisen mit 1,8 % Phosphor.
(Drei aneinanderstossende Körner, dazwischen eine Lage von Fe_3P und etwas von der eutektischen Legierung am Schnittpunkte.)
$\frac{350}{1}$.



Fig. 10.

Eisen mit 8 % Phosphor.
(Die breiten hellen Partien sind Krystallite mit 1,7 % Phosphor. Die weisse, gefleckte Grundmasse ist die eutektische Legierung mit 10,2 % Phosphor.)
$\frac{250}{1}$.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. **Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.**

1. Klasse. Phosphorgehalt bis 1,7 %.

Die Mikrostruktur der hierher gehörigen Metalle ist eine sehr ähnliche. Sie erinnert an die des reinen Eisens, zeigt jedoch grössere Krystallkörner, und zwar wächst ihre Grösse mit dem Phosphorgehalte. Nach Oliver Arnold greift Salpetersäure die Grenzlinien der Krystallkörner stärker an, als die eigentliche Masse derselben; nach Stead ist dies zwar häufig, aber nicht immer der Fall. Fig. 8, Tafel III, ist ein typisches Bild der hierher gehörigen Metalle.

Wenn auch die Mikrostruktur des reinen Eisens und der hierher gehörigen Legierungen ähnlich ist, so zeigen sich doch gewisse charakteristische Unterschiede.

Ätzt man eine polierte Fläche von phosphorhaltigem Eisen mit sehr verdünnter Salpetersäure, so zeigen die einzelnen Körner eine verschiedene, aber rasch wechselnde Färbung. In einem speziellen Falle zeigten die verschiedenen Körner gleichzeitig folgende Farben: gelb, orange, rot, purpur, grün und blau. Der Übergang von einer Farbe zur anderen ist ein sehr rascher, und schliesslich entsteht ein brauner bis schwarzer Niederschlag.

Diese schwarze Masse kann durch leichtes Reiben entfernt werden, und eine saure Jodlösung zerstört sie teilweise, was bei hartem, reinem Kohlenstoffstahl nicht der Fall ist. Es bildet sich hierbei offenbar dieselbe Substanz, die beim Lösen des Metalles in Säuren ungelöst zurückbleibt.

2. Klasse. Phosphorgehalt zwischen 1,7 % und 10,2 %.

In Legierungen mit wenig mehr als 1,70 % Phosphor bildet die zuletzt erstarrende eutektische Legierung im Schliff bandartige Einfassungen der Krystallkörner. Diese Bänder zerfallen bei der Erstarrung in ihre zwei Bestandteile: Eisen, welches 1,70 % Phosphor in fester Lösung enthält, und das Eisenphosphid Fe_3P. Polierte und geätzte Schliffe zeigen diese netzförmige Struktur bei schwachen Vergrösserungen deutlich. Die in den Maschen des Netzes liegenden Kerne sind die erwähnte feste Lösung. Fig. 9, Tafel III, zeigt diese Konstitution bei Eisen mit 1,8 % Phosphor.

Erreicht der Phosphorgehalt 8 %, so ist der perlitähnliche Bestandteil (die eutektische Legierung) vorherrschend, während die feste Lösung baumförmige Krystallskelette bildet (Fig 10, Tafel III).

Mit wachsendem Phosphorgehalte verringern sich diese Krystalliten, und bei 10,2 % Phosphor zeigt die ganze Schlifffläche ein perlitähnliches Aussehen, weil sie nur aus der fraglichen eutektischen Legierung besteht (Fig. 11, Tafel IV). Der Schmelzpunkt dieser Legierung liegt bei 980 °C.

3. Klasse. Phosphorgehalt zwischen 10,2 % und 15,58 %.

Sobald der Phosphorgehalt 10,2 % auch nur wenig überschreitet, treten wohl ausgebildete Krystalle und Krystallskelette von der Zusammensetzung Fe_3P auf (Fig. 12, Tafel IV), und wenn der Phosphorgehalt der Legierung 15,58 % erreicht, so besteht die ganze Masse aus diesen Krystallen (Fig. 13, Tafel IV). Der Schmelzpunkt dieses Phosphides liegt bei 1060 °C.[1])

4. Klasse. Phosphorgehalt zwischen 15,58 % und 21,68 %.

Werden die Schliffflächen soweit erhitzt, bis dem freien Auge eben die blaue Anlauffarbe erscheint, so lassen sich unter dem Mikroskop zwei Gefügeelemente unterscheiden, deren eins blau, das andere aber gelb gefärbt ist. Beide Bestandteile erscheinen homogen und sind bestimmte chemische Verbindungen, deren eine in Königswasser weniger löslich ist als die andere.

Der blau gefärbte und von Königswasser leichter angreifbare Gemengteil wird vom Magneten stark angezogen und ist das Phosphid Fe_3P.

Der gelb gefärbte Bestandteil wird von Königswasser weniger leicht angegriffen, vom Magnet aber nur schwach angezogen; er ist Fe_2P.

Das mikroskopische Aussehen führt zu der Vermutung, dass Fe_2P bei höheren Temperaturen früher auskrystallisiert als Fe_3P, weil seine Krystalle vollkommen ausgebildet erscheinen.

Im gepulverten Metalle lassen sich diese beiden Verbindungen mittels eines Magnetes leicht trennen.

1) Die in Fig. 50, Tafel 7 des I. Teiles dieses Buches ersichtlichen beiden Krystalle, welche Stead früher für Eisencarbid hielt, haben sich als Fe_3P erwiesen. Erst die hier besprochenen Untersuchungen Steads haben eine genaue Unterscheidung von Cementit und Eisencarbid ermöglicht.

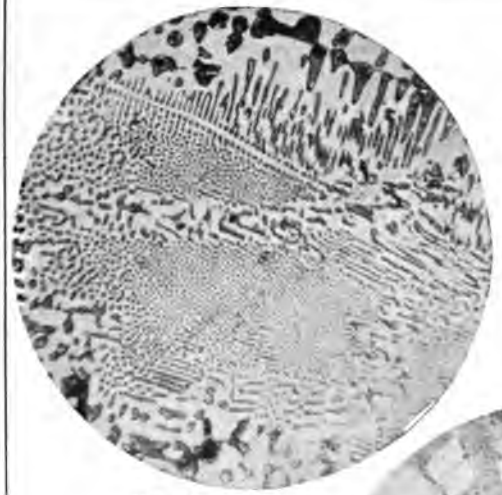


Fig. 11.

Legierung mit 10,2 % P und 89,8 % Fe (eutektische Legierung von Phosphor und Eisen, mit Salpetersäure geätzt).

$\frac{350}{1}$.

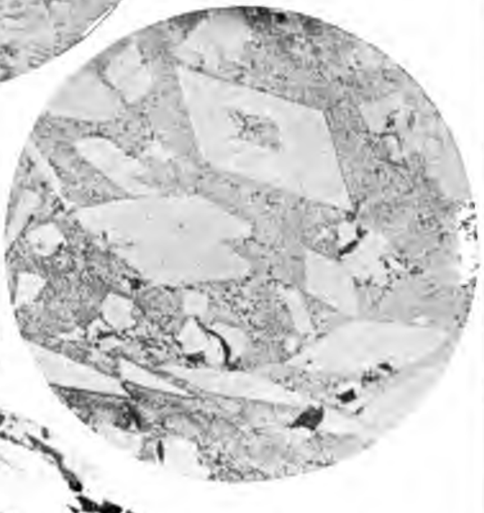


Fig. 12.

Legierung mit 11,07 % P und 88,9 % Fe. (Die rhomboëdrischen Krystallschnitte sind Fe_3P, eingelagert in die eutektische Legierung.)[1]

$\frac{60}{1}$.

1) Die beiden in Band I, Tafel VII, Fig. 50 ersichtlichen Krystalle wurden nachträglich von Stead als Fe_3P erkannt.

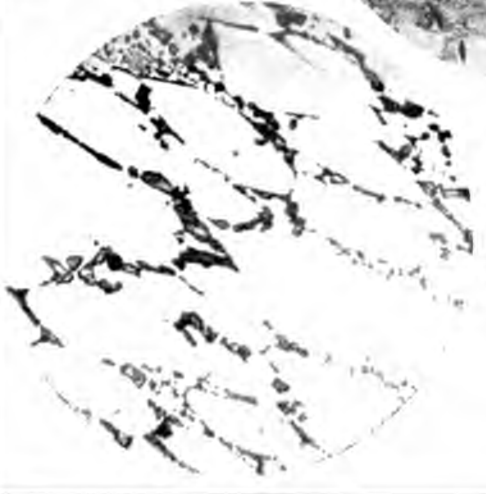


Fig. 13.

Legierung mit 15,15 % Phosphor.

(Krystallkörner von Fe_3P von der eutektischen Legierung umgeben.)

$\frac{100}{1}$.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

5. Klasse. Phosphorgehalt zwischen 21,8 und 24%.

Bei Anwendung eines sehr beträchtlichen Phosphorüberschusses und sehr hoher Temperatur lässt sich eine Legierung mit 24% Phosphor darstellen. Lässt man eine Schliffläche derselben anlaufen, so sind unter dem Mikroskop zwei Gefügeelemente zu unterscheiden, deren leichter oxydirbare Fe_2P ist. Die Zusammensetzung des zweiten Bestandteiles konnte nicht ermittelt werden.

Weiterhin hat Stead den Einfluss von Kohlenstoff auf phosphorhaltiges Eisen studiert. Hierbei war es in erster Linie wichtig, entscheiden zu können, ob man es bei vorliegenden Ausscheidungen mit Eisencarbid oder Eisenphosphid zu thun habe. Die Ätzmethoden reichen zu diesem Zwecke nicht hin. Hingegen erwies sich hierzu die Benutzung der Anlauffarben vorzüglich geeignet. Die ersten, welche diese Methode zur Entwicklung des mikrographischen Gefüges in Anwendung brachten, waren A. Martens und H. Behrens; später wurde dieselbe von Osmond bei Untersuchung mancher Metalllegierungen benutzt. Diese Methode bietet den Vorteil, dass die ursprüngliche Oberfläche erhalten bleibt, und dass so behandelte Proben weniger leicht rosten als geätzte. Wie sich die verschiedenen Formelemente des Eisens (wie Cementit, Schwefelmangan, Eisenphosphid, reines Eisen und Perlit mit 0,6% Phosphor) hierbei verhalten, wurde in folgender Weise ermittelt:

Eine langsam gekühlte Metallprobe, welche, abgesehen vom reinen Eisen, alle angeführten Gefügeelemente enthielt, wurde angebohrt und ein Stück Eisen in diese Bohrung eingesetzt. Nachdem letzteres durch Zusammenpressen scharf an die Wandung des Bohrloches angedrückt worden war, wurde das Stück poliert, in Sand eingepackt und langsam erhitzt. Hierbei traten folgende Farbenveränderungen ein.

Anlauffarben bei von 200° bis 400° C. wachsenden Temperaturen.

Perlit mit 0,6% P und 0,75% C	Eisen	Eisencarbid	Eisenphosphid	Schwefel-Mangan
weiss	weiss	weiss	weiss, gelb gefärbt	blass lavendelfarbig
sehr schwach gelb	dto.	dto.	dto.	dto.

Perlit mit 0,6% P und 0,75% C	Eisen	Eisencarbid	Eisen-phosphid	Schwefel-Mangan
sehr schwach gelb	weiss	weiss	weiss, gelb gefärbt	blass, lavendel-farbig
gelb	sehr schwach gelb	dto.	dto.	dto.
dto.	dto.	dto.	dto.	dto.
gelbbraun	gelb	sehr schwach gelb	dto.	dto.
dto.	dto.	dto.	dto.	dto.
braun	gelbbraun	dto.	dto.	dto.
dto.	dto.	dto.	dto.	dto.
purpurrot	braun	gelb	sehr schwach gelb	schwach gelb
Purpur	purpurrot	gelbbraun	dto.	dto.
Blau	purpur	dto.	schwach gelb	dto.
dto.	blau	braun	gelb	dto.
blass blau	dto.	dto.	lachsfarbig	dto.
dto.	blass blau	rotbraun	heliotrop	bräunlich-weiss
dto.	dto.	purpurrot	grünlich	dto.
blass erbsen-grün	dto.	purpur	gelb	dto.
dto.	blass erbsen-grün	blau	dto.	dto.
blass gelb	blass gelb	—	—	—
weiss	weiss	—	—	—

Noch bessere Resultate als die Erhitzung bei steigender Temperatur giebt jene bei konstanter Temperatur. Die Erhitzung in einem Zinnbade ergab folgendes:

Anlauffarben bei 232° C.

Zeit in Minuten	Perlit mit 0,6% P und 0,75% C	Eisen	Eisencarbid	Eisen-phosphid
1	sehr blass gelb	weiss	sehr blass gelb	weiss
4	gelblichbraun	sehr blass gelb	blass gelb	dto.
10	dto.	dunkler gelb	dto.	dto.

Anlauffarben bei 280° C.

Zeit in Minuten	Perlit mit 0,6 % P und 0,75 % C	Eisen	Eisencarbid	Eisen-phosphid
1	braun	gelb	bräunlichgelb	weiss
2	purpur	rotbraun	dto.	dto.
3	tief purpur	braun	dto.	dto.
4	blau	purpurrot	dto.	sehr blass gelb
6	dto.	purpur	orangebraun	blass gelb
11	dto.	blau	rotbraun	blass lachsfarb.
15	blass blau	dto.	wie gebrannte Siene	dto.
30	blässer blau	blässer blau	purpurbraun	heliotrop

Anlauffarben bei 326° C.

Zeit in Minuten	Perlit	Eisen	Eisencarbid	Eisen-phosphid
1	purpurrot	rot	gelbbraun	sehr blass gelb
2	tief blau	purpurrot	rotbraun	blass gelb
3	dto.	dto.	dto.	dto.
4	dto.	dto.	dto.	dto.
5	dto.	tief blau	dto.	blass lachsfarb.
6	blässer blau	lichter blau	purpurrot	lachsfarb.
7	blass meergrün	sehr licht blau	purpur	dto.
8	dto.	dto.	dto.	dto.
9	blass gelb	dto.	dto.	purpur
10	dto.	dto.	dto.	heliotrop

In kohlenstoffreichem Stahl und weissem Roheisen findet sich das freie Phosphid stets in Begleitung von Carbid. Beide lassen sich leicht unterscheiden, wenn man die Probe 10 bis 15 Minuten auf 280° C. erwärmt. Unter solchen Umständen ist der Cementit rotbraun gefärbt, während das Phosphid je nach der Erhitzungsdauer blassgelb bis lachsfarben erscheint. Aber auch wenn man länger erhitzt, ist die Unterscheidung keineswegs schwierig, da das erste beim Phosphid erscheinende Blau (Heliotrop) ganz anders aussieht, als das der übrigen Bestandteile.[1])

1) Bezüglich weiterer Mitteilungen über die Entstehung von Anlauffarben unter der Einwirkung von Sauerstoff, Jod, Brom und Schwefelwasserstoff und ihre mikrographische Verwertung muss auf die Original-Abhandlung verwiesen werden. (Jour. Ir. St. Inst. 1900, II).

Nachdem es Stead in dieser Weise gelungen war, das Eisenphosphid mit Sicherheit von den übrigen Formelementen zu unterscheiden, konnte er sich der Aufgabe unterziehen, den Einfluss von Kohlenstoff auf phosphorhaltiges Eisen zu studieren. Er kam hierbei zu folgenden Ergebnissen:

1. Schmilzt man eine gesättigte feste Lösung von Eisenphosphid mit kohlenstoffhaltigem Eisen zusammen, so scheidet sich nahe dem Erstarrungspunkte ein eutektisches Gemenge ab, das aus Eisenphosphid und Perlit (statt der festen Lösung von Eisenphosphid) besteht. Die Menge dieser Ausscheidung wächst mit dem Kohlenstoffgehalte. Bei niederem Kohlenstoffgehalte tritt diese eutektische Legierung an den Berührungsstellen der einzelnen Körner auf, indem sie letztere mehr oder weniger vollständig einhüllt. Dieses eutektische Gemenge ist von fransenartig entwickeltem Perlit umgeben, wie in den Fig. 14 und 15, Tafel V deutlich erkennbar ist.

Bei 0,7 % Kohlenstoff besteht die Masse der Körner hauptsächlich aus Perlit, obwohl noch immer Partien der festen gesättigten Phosphidlösung erkennbar sind (Fig. 16, Tafel VI).

Mit steigendem Kohlenstoffgehalte wächst auch die Menge der phosphorhaltigen eutektischen Legierung und des Perlits, bis bei 0,8 % Kohlenstoff die Körner nur aus Perlit bestehen.

Steigt der Kohlenstoffgehalt auf 1,4 %, so umgeben sich die Flächen der phosphorhaltigen eutektischen Legierung mit einer Cementithülle, deren Dicke mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunimmt. Erhitzt man ein derartiges Metall soweit, dass die eutektische Legierung gelbe Anlauffarbe annimmt, so zeigen die Cementitränder eine schöne rote Färbung, und man erkennt, dass sie sich scharf gegen die phosphidhaltigen Partien abgrenzen (Fig 17, Tafel VI).

Nach dem Wiedererhitzen auf 900° C. und mässig rascher Abkühlung hat sich die Hauptmasse des Cementits zu selbständigen Zellen vereinigt, wodurch die ursprünglichen grossen Perlitkörner zu kleineren gespalten werden. Die phosphidhaltige eutektische Legierung behält jedoch ihre ursprüngliche Lage.

Hieraus könnte man schliessen, dass die eutektische Phosphidlegierung bei 900°C. noch nicht diffundiert, während das Carbid bei dieser Temperatur bereits eine feste Lösung bildet, aus welcher sich bei der Abkühlung neue Perlitkörner bilden, zwischen denen



Fig. 14.

Legierung mit 1,7 % P und 0,18 % C. $\frac{60}{1}$.

Die dunkelgeränderten fleckigen Partien sind die eutektische Phosphid-Legierung, die Ränder sind Perlit. Die weisse Grundmasse ist die feste Lösung des Phosphides.

Fig. 15.

Dasselbe. $\frac{350}{1}$.

Zeigt die Konstitution des Perlits und der eutektischen Phosphid-Legierung.



Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

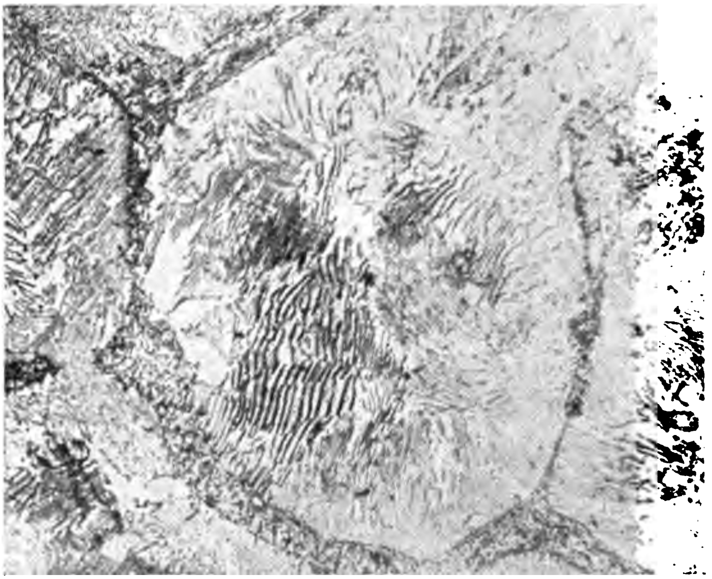


Fig. 16. 1,7 % *P* und 0,71 % *C*. (Grosses Krystallkorn aus Perlit und wenig fester Phosphorlösung, umgeben von der eutektischen Legierung.) $\frac{250}{1}$.



Fig. 17. 1,7 % *P*, 1,4 % *C*. Poliert und bis zur blassgelben Färbung der eutektischen Legierung angelassen. Die dunklen Bänder sind Eisencarbid. Die Perlitkörner sind blau mit braunen Cementitbändern. $\frac{350}{1}$.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

sich der Cementit abscheidet. Aber auch die eutektische Phosphidlegierung muss, trotzdem sie ihre ursprüngliche Lage unverändert beibehält, zur Lösung gekommen sein, weil sie jetzt ein viel feineres Gefüge besitzt, das nur bei weit stärkeren Vergrösserungen erkennbar ist.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Analysen einer Reihe von Metallproben mit etwa 1,75 % Phosphor und wachsendem Kohlenstoffgehalte:

No.	Kohlenstoff %	Phosphor %		
		als freies Fe_3P	in Lösung	Total
1	—	—	1,75	1,75
2	0,125	0,18	1,37	1,55
3	0,180	0,59	1,18	1,77
4	0,70	1,00	0,75	1,75
5	0,80	1,06	0,70	1,76
6	1,40	1,16	0,60	1,76
7	2,00	1,18	0,55	1,73
8	3,50	1,40	0,31	1,71

Da diese Resultate mit kleinen Probestücken bei ziemlich rascher Abkühlung erhalten wurden, ist es wahrscheinlich, dass das Gleichgewicht nicht vollständig erreicht worden sei.

Aus dieser Versuchsreihe folgt, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalte wachsende Mengen des Phosphides aus der Lösung ausgeschieden werden, dass aber selbst bei 3,5 % Kohlenstoff die Abscheidung des Phosphors noch nicht vollständig ist.

Bei einem Kohlenstoffgehalte von mindestens 2 % entsteht eine neue eutektische Legierung komplexer Zusammensetzung. Das ursprüngliche eutektische Gemenge von Phosphid und Perlit nimmt nämlich jetzt Eisencarbid auf und erstarrt zusammen mit diesem zu einem komplexen Gebilde, das Eisencarbidplättchen enthält, welche das Phosphid-Perlit-Gemenge durchschneiden. Diese unter dem Mikroskop leicht kenntliche Legierung ist stets in phosphorhaltigem weissen Roheisen enthalten und hat annähernd die folgende Zusammensetzung:

Phosphor	7,05
Kohlenstoff	1,30
Eisen	91,60
	99,95

2. Es war nun zunächst die Einwirkung des Kohlenstoffes auf die ungesättigte feste Lösung des Eisenphosphides im Eisen zu studieren, und es ergab sich, dass auch dann eine Ausscheidung von Phosphid stattfindet, vorausgesetzt, dass der Kohlenstoffgehalt ein genügend grosser ist.

E. H. Saniter fand im Herde eines basischen Martinofens ein Metallstück, das sowohl von Stead als von Saniter untersucht wurde. Die beiden Analysen ergaben:

	Stead %	Saniter %
Kohlenstoff	1,280	0,980
Mangan	0,450	0,420
Silicium	0,060	0,055
Schwefel	0,018	0,018
Phosphor	1,380	0,840

Die erheblichen Differenzen zwischen diesen Analysen erklären sich aus folgenden Beobachtungen:

Stead zerkleinerte ein Stück dieses Metalles im Stahlmörser zu grobem Pulver und fand darin:

Phosphor als freies Phosphid	0,76 %
„ „ lösliches Phosphid	0,62 „

Das Phosphid war ausserordentlich brüchig und fand sich hauptsächlich an der Aussenseite der Körner, so dass nach dem Zerkleinern der Probe die Hauptmasse desselben im feineren Teile des erhaltenen Pulvers zu finden war. Dieses feine Pulver wurde durch Sieben entfernt, und der gröbere Anteil für sich untersucht. Er enthielt:

Phosphor als freies Phosphid	0,222 %
„ „ lösliches Phosphid	0,606 „
Summa	0,828 %

was ziemlich genau mit dem von Saniter gefundenen Phosphorgehalte übereinstimmt und zeigt, dass die Perlitkörner selbst 0,61 % Phosphor enthalten.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte grosse Perlitkörner, umgeben von einer sehr dicken Hülle, die anscheinend aus Cementit bestand. Auch waren im Innern der Körner von Cementit umhüllte kugelige Massen des eutektischen Phosphidgemenges sowie Krystallen von Fe_3P erkennbar. Die Hüllen erschienen im allgemeinen homogen; nur an jenen Stellen, wo drei Körner aneinander stiessen, enthielten sie Einschlüsse von Perlit.

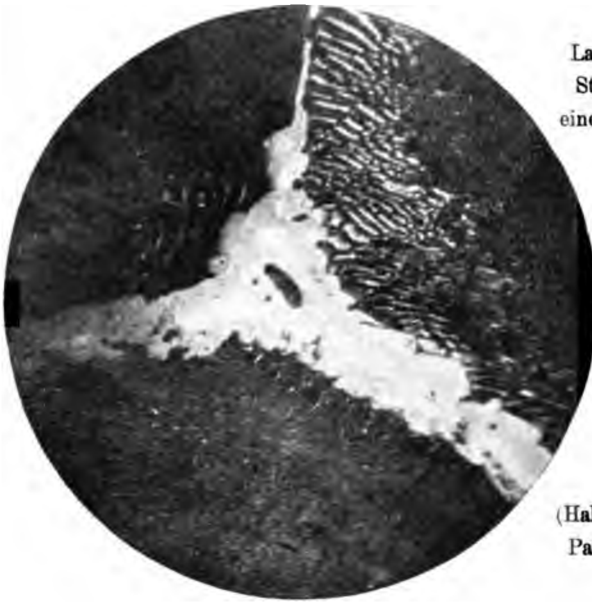


Fig. 18.

Langsam gekühlter Stahl vom Boden eines Martinofens mit 1,2 % C und 1,3 % P. Zuerst mit Jod geätzt (um den Perlit dunkel zu färben), dann angelassen. Die inneren Partien der Zellwände sind Eisenphosphid (weiss), die äusseren Cementit (Halbton), die dunklen Partien sind Perlit. $\frac{250}{1}$.

Fig. 19.

Cleveland-Roheisen No. 3 (schwarze Graphitblättchen; eutektische Phosphid-Legierung und eine Grundmasse von Eisen mit Silicium und Mangan). $\frac{250}{1}$.



Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

Nach dem Anlaufenlassen zeigten sich jedoch die äusseren Partien der Hüllen rot gefärbt, während im Innern ein dickes, blass gelbliches Band sichtbar wurde. Diese Hüllen bestehen somit aus Eisenphosphid (im Innern) und Eisencarbid (aussen). Die verdickten Partien dieser Hüllen, die sich an jenen Stellen finden, wo drei Körner aneinanderstossen, und in welchen sich Perlit findet, bestehen jedoch hauptsächlich aus Eisenphosphid (Fig. 18, Tafel VII).

Wäre das Metall weniger langsam erkaltet, so hätten wir in diesen Hüllen wahrscheinlich die bekannte Struktur des eutektischen Phosphidgemenges gefunden, denn es ist bekannt, dass ganz allgemein bei Legierungen, die nur geringe Mengen der eutektischen Legierung enthalten, wenn die Abkühlung sehr langsam erfolgt, eine Saigerung der eutektischen Legierung in der Weise eintritt, dass sich der härtere Bestandteil im Innern ansammelt, während der weichere nach aussen tritt und sich mit der Hauptmasse des umgebenden Metalles vereinigt.

Nachdem das Stück auf 900°C. erhitzt und rasch bis 500° erkaltet worden war, zeigten die Hüllen die gewöhnliche eutektische Struktur. Sie waren jetzt viel dicker geworden und nahmen mehr Raum ein als die ursprünglichen Phosphidflächen; auch erinnerten sie ganz an die eutektischen Ausscheidungen im phosphorhaltigen weissen Roheisen.

Endlich hat Stead ein Stück des Metalles unter dem Mikroskop zerbrochen [1]) und es ergab sich, dass der Bruch längs der Phosphidbanden in diesen Hüllen erfolgte.

Schon früher hatte Saniter beobachtet, dass diese Hüllen beträchtlich dicker waren als bei dem Kohlenstoffgehalte von nur 0,98 % möglich wäre, wenn dieselben nur aus Eisencarbid beständen. Da diese Hüllen nun weit spröder sind als die Perlitkörner, versuchte er durch Pulvern und Sieben beide voneinander zu trennen. Er berichtet hierüber folgendes:

Die mikroskopische Untersuchung hatte ergeben, dass die Brüchigkeit durch Abscheidung einer harten Substanz zwischen den zäheren Metallkörnern verursacht wird. Um die Zusammensetzung dieser Substanz zu ermitteln, wurde das Metall zerkleinert und das feinere Pulver der spröden Intergranularsubstanz von

1) Siehe Teil I, S. 77.

dem gröberen der zähen Körnermasse durch Sieben getrennt. Hierbei ergab sich folgendes:

Das teilweise zerkleinerte Metall liess sich beim Sieben in folgende Gruppen trennen:

	Geht nicht durch ein 40-Maschen-Sieb: 97,3 %; diese Probe wurde so fein als möglich zerkleinert und gesiebt. Es passiert das 80-Maschen-Sieb nicht 76,5 %	Es passiert das 80-Maschen-Sieb 20,8 %	passiert das 40-Maschen-Sieb, aber nicht das 80-Maschen-Sieb: 1,2 %	passiert das 80-Maschen-Sieb: 1,5 %
	Zusammensetzung:			
C	0,64 %	—	—	1,10 %
Si	0,005 „	—	—	0,093 „
S	0,014 „	—	—	0,472 „
P	0,620 „	0,88 %	2,33 %	8,200 „
Mn	0,430 „	—	—	1,510 „
	Phosphormenge, die in H_2SO_4 von 1,1 spez. Gewicht löslich ist.			
	—	—	—	0,20 %

Die links stehende Analyse entspricht der Zusammensetzung der Perlitkörner, die rechts stehende hingegen jener der intergranularen brüchigen Masse.

Es ist von besonderem Interesse zu sehen, dass ein Überschuss sowohl von Phosphid als von Eisencarbid zur Ausscheidung gelangt, wodurch sich offenbar die schädliche Einwirkung des Phosphors in kohlenstoffreichem Stahl erklärt.

Ein Teil der intergranularen Masse wurde mit einem grossen Überschusse von Schwefelsäure (1,1 spec. Gew.) 18 Stunden lang in der Kälte behandelt. Die Analyse des unlöslichen Rückstandes ergab:

Kohlenstoff	2,07 %
Phosphor	10,77 „
Eisen	85,00 „
	97,84 %

was ungefähr der Formel $2\,Fe_3P$, Fe_3C entspricht.

Betrachten wir nun die Zusammensetzung der Körner mit 0,64 % C und 0,62 % P, so ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass der Kohlenstoff als gewöhnlicher Perlit ($Fe_{24}C$) vorhanden sei, die nähere Zusammensetzung dieser Körner zu:

$Fe_{24}C$	71,11 %
$Fe_{25}P$	28,77 „

oder etwa 2,6 $Fe_{24}C$, $Fe_{25}P$.

Es ist möglich, dass bei Gegenwart grösserer Phosphormengen der Perlit mehr als 0,6 % Phosphor enthalten kann und dass der niedere, gelöste Phosphorgehalt der früher erwähnten Probe mit 3,5 % Kohlenstoff darauf zurückzuführen ist, dass dieses Metall nur etwa 41 % Perlit enthält. Beträgt der Kohlenstoffgehalt des Perlites 0,75 %, jener des Cementites aber 6,666 %, so berechnet sich die Zusammensetzung dieser Probe in folgender Weise:

	%	% C	% P
Eisencarbid (freier Cementit .	48 × 0,0666 =	3,19	—
Perlit	41 × 0.0075 =	0,30	—
Eisenphosphid (frei)	9 × 0,1556 =	—	1,40
„ (gelöst) . . .	2 × 0,1556 =	—	0.31
	100	3,49	1,71

Der Perlit würde in diesem Falle 0,75 % statt 0,60 % Phosphor enthalten; doch können auch die verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten die Ursache der auftretenden Differenzen sein.

Um die Frage zu entscheiden, welche Wirkung in gewöhnlichem Stahl mit verschiedenem Phosphorgehalte ein Kohlenstoffgehalt von 0,9 % oder mehr beim Erstarren ausübe, wurde Stahl mit 1 % Kohlenstoff und nur 0,02 % Phosphor mit wachsenden Mengen von Eisenphosphid zusammengeschmolzen und langsam erkalten lassen. Das Versuchsergebnis war folgendes:

No.	Gramme		P	Gewicht		
	Stahl	Eisenphosphid		vor dem Schmelzen	nach dem Schmelzen	Verlust oder Gewinn
1	11,810	—	0,02	11,810	11,814	+ 0,004
2	13,070	0,050	0,06	13,120	13,120	—
3	12,950	0.100	0,11	13,053	13,048	0,002
4	11,630	0,200	0,21	11,830	11,830	—

Die Analyse der Proben ergab:

	% C	% P
No. 1	1,05	0,020
„ 2	1,06	0,058
„ 3	1,05	0,118
„ 4	1,06	0,245

Mikrostruktur:

No. 1 enthielt etwas Cementit, doch konnte kein Phosphid nachgewiesen werden;

No. 2 enthielt grössere Cementitmengen, aber auch Phosphid war nachweisbar;

No. 3 enthielt noch mehr Cementit und Phosphid;

No. 4 Phosphid beträchtlich.

Doch schien es, dass nur ein Bruchteil des zugesetzten Phosphides im freien Zustande vorhanden sei.

Es wurde nun ein Versuch in grösserem Massstabe ausgeführt, bei welchem der Phosphor als solcher dem Stahl zugesetzt wurde. Die Analyse des Metalles ergab:

No.	% C	% P	P als freies Phosphid %
1	0,95	0,037	—
2	0,96	0,099	0,002
3	0,95	0,122	0,035
4	0,96	0,347	0,065
5	1,02	0,548	0,163

In No. 1 konnte mittels des Mikroskopes kein freies Phosphid entdeckt werden; in No. 2 war die Gegenwart desselben zweifelhaft; No. 3 enthielt Spuren, No. 4 und 5 bestimmte Mengen davon. No. 5 war sehr rotbrüchig und zerbrach beim ersten Hammerschlage.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass nicht früher freies Phosphid ausgeschieden würde, als bis der Perlit mehr als 0,60 % Phosphor gelöst enthalten hätte. Dies ist jedoch, wie die vorstehenden Versuche zeigen, nicht der Fall. Hierbei ist die Schnelligkeit der Erstarrung von Einfluss, indem die Menge des abgeschiedenen Phosphides mit der Langsamkeit der Erstarrung wächst.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in geschmolzenem Kohlenstoff und phosphorhaltigem Stahl eine innige Mischung der Lösungen von Eisencarbid und Eisenphosphid im Eisen existiert, von

welchem die Lösung des Carbides die stabilere ist. Wenn der Stahl erstarrt, werden beide Lösungen fest. Beim Abkühlen unter A_1 scheidet sich das Carbid ab, wobei Ferrit, der mehr oder weniger mit Fe_3P gesättigt ist, entsteht.

Wird phosphorhaltiges Eisen durch Cementation gekohlt, so verursacht die Kohlenstoffaufnahme eine Abscheidung von Phosphid aus dem festen Eisen (wenn letzteres mit Phosphid gesättigt ist) und die Ausscheidung schreitet so lange fort, bis die zurückbleibende feste Lösung 0,6 % Phosphor und 1,3 % Kohlenstoff enthält. Hat das Eisen schon anfangs 0,6 % Phosphor enthalten, so beginnt die Phosphidabscheidung erst dann, wenn der Kohlenstoffgehalt 1,2 % erreicht hat. Ganz andere Resultate erhält man jedoch beim Schmelzen und Erstarren eines Metalles derselben Zusammensetzung.

Wird phosphorreicher Stahl, der viel Kohlenstoff enthält, in Berührung mit irgend einem absorbierenden Material bis über den Schmelzpunkt der eutektischen Phosphidlegierung erhitzt, so saigert die eutektische Legierung einfach aus und sammelt sich in den umgebenden Stoffen. Hierbei bleibt fast nur der in fester Lösung befindliche Phosphor zurück. In gleicher Weise saigert auch beim Cementationsprozesse eine grössere Menge der eutektischen Legierung aus.

Gesättigte feste Lösungen von Eisenphosphid im Eisen zeigen weder beim Erwärmen noch beim Abkühlen den kritischen Punkt A_3; es kann somit in diesem Falle selbst über 1000° C. keine Umwandlung von β-Eisen und γ-Eisen eintreten. Wird jedoch von dem Metall Kohlenstoff aufgenommen, so wird ein grosser Teil des Phosphides ausgeschieden und es tritt der Übergang von β- in γ-Eisen ein, der mit einer Rekrystallisation verbunden ist. Unter günstigen Umständen entwickeln sich auf diese Weise säulenförmige, radial gegen den Mittelpunkt des Stückes gerichtete Krystalle.

Eine ähnliche Krystallbildung — aber in entgegengesetztem Sinne — begleitet die alotrope Zustandsänderung, wenn kohlenstoffhaltiger Stahl bei 750° C. in Erz oder Kalkstein entkohlt wird. Bei dieser Temperatur befindet sich das Eisen bei Gegenwart von gelöstem Carbid im γ-Zustande. Wird jedoch der Kohlenstoff entfernt, so geht es in den β-Zustand über; die Krystalli-

sation schreitet hierbei von aussen gegen das Innere der Masse fort und es entsteht so eine vollkommen säulenförmige Struktur.

Die Kohlenstoffmenge, welche von flüssigem Eisen im Hochofen oder im Tiegel aufgenommen werden kann, hängt von der Menge des vorhandenen Eisenphosphides ab. Reines, phosphorfreies Eisen vermag nahezu 5 % Kohlenstoff zu lösen. Besteht die geschmolzene Eisenlegierung jedoch nur aus Eisenphosphid (Fe_3P), so wird gar kein Kohlenstoff aufgenommen, während bei Mischungen von Eisen und Eisenphosphid die Maximalmenge des lösbaren Kohlenstoffes dem Phosphidgehalte nahezu umgedreht proportional ist. So erhielt Stead bei einer unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Eisen liegenden, aber die Temperatur des Hochofens nicht überschreitenden Temperatur folgende Werte:

Analyse der *C*-freien Mischung:

% *Fe*	% *P*	% *C*	Bruch
100	0	4,15	weiss
96	4,10	3,25	"
93	7,90	2,00	"
87	13,00	0,70	"
83	16,00	0	"

während eine zweite Versuchsreihe bei einer niederen Temperatur ergab:

% *P*	% *C*
1,85	3,50
4,17	2,50
6,03	1,50
10,15	0,65

Alle diese Legierungen enthielten keinen Graphit.

Sehr interessant ist das Eisen, das vor Jahren beim Ausblasen eines Hochofens unter Anwendung von basischer Schlacke (statt mit Kalkstein) gewonnen wurde. Seine Zusammensetzung war folgende:

Eisen (Differenz)	64,927 %
gebundener Kohlenstoff	Spur
Graphit	0,000 "
Mangan	4,550 "
Silicium	0,396 "
Schwefel	0,050 "
Phosphor	17,910 "
Vanadium	1,711 "
Chrom	0,446 "
	100,000 %

Der Phosphor scheint die Form, in welcher der Kohlenstoff im Eisen auftritt (Graphit oder gebundener Kohlenstoff), nicht zu beeinflussen.

Wird Eisen mit 1,7 % Phosphor, das kein mikroskopisch sichtbares, freies Phosphid enthält, in Schwefelsäure oder in Salzsäure gelöst, so bildet sich ein dichter, schwarzer, unlöslicher Rückstand, der nicht magnetisch ist und eine sehr komplexe Zusammensetzung besitzt. Er ist keine bestimmte chemische Verbindung von Eisen und Phosphor, sondern wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt des Eisenphosphides. Ein ähnlicher Körper bildet sich langsam, wenn reines Eisenphosphid von derselben Säure angegriffen wird.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Mengen des PH_3, welche beim Lösen von phosphorhaltigem Eisen entwickelt werden, lassen heute noch keine bestimmten Schlüsse zu, nur scheint es, als ob dieselben mit wachsendem Phosphor- und Kohlenstoffgehalte abnehmen würden.

3. Frederic Abel war der erste,[1]) welcher beobachtete, dass, wenn phosphorhaltiges Roheisen unmittelbar nach dem Erstarren gebrochen wird, aus der Mitte des Stückes ein wenig flüssiges Metall ausfliesst und dass der Phosphorgehalt dieser flüssigen Aussaigerung erheblich grösser ist als der durchschnittliche des ganzen Stückes. Seither wurde diese Beobachtung vielfach bestätigt.

Im Jahre 1870 unterwarf Stead[2]) Cleveland-Roheisen, nachdem es fast ganz erstarrt war, dem Druck einer hydraulischen Presse, wobei eine kleine Menge flüssiges Metall ausgepresst wurde. Die Analyse ergab für das ursprüngliche Metall und die Aussaigerung folgende Zusammensetzung:

	Ursprüngliches Metall	Aussaigerung
Kohlenstoff	3,00	1,75
Mangan	0,35	0,29
Silicium	1,63	0,79
Schwefel	0,12	0,06
Phosphor	1,53	6,84

1) „On the Liquation of Phosphides from Soldifying Cast Iron". In Percy's Metallurgy of Iron and Steel, 1864, p. 64.

2) Journ. Cleveland Inst. of Eng. 1875—76.

Osmond[1]) hat in phosphorhaltigem Roheisen von folgender Zusammensetzung:

Graphit	1,50 %
gebundener Kohlenstoff . .	1,20 „
Mangan	0,74 „
Silicium	1,89 „
Schwefel	0,03 „
Phosphor	1,98 „

einen kritischen Punkt in der Nähe von 900° gefunden,[2]) der nur in phosphorhaltigem Roheisen auftritt, und der nach Lencauchez[3]) mit dem Auftreten einer leicht schmelzbaren, phosphorreichen Legierung zusammenhängt. Er erhielt bei 100stündigem Erhitzen von Longwy-Eisen in reduzierender Atmosphäre auf 950° C. an der Oberfläche desselben zahlreiche, kleine, schrotförmige Metalltröpfchen, die teilweise zusammengeflossen und an den Boden des Gefässes geronnen waren, von folgender Zusammensetzung:

	Metalltröpfchen		Ausgeschmolzenes Metall am Boden	
	1	2	1	2
geb. Kohlenstoff . .	1,24	—	0,90	—
Graphit	0,75	Spur	1,50	1,50
Silicium	0,82	0,63	1,41	2,17
Phosphor	5,45	6,00	4,48	4,40

Vor dem Erhitzen enthielt das Metall:

Kohlenstoff	3,50 %
Silicium	2,60 „
Phosphor	1,90 „

Die Zusammensetzung der Metalltröpfchen entspricht genau jener der von Stead durch Auspressen erhaltenen Masse.

Stead hat die Osmond'schen Untersuchungen sorgfältig wiederholt und fand gleichfalls, dass Cleveland-Roheisen, wenn es von einer über dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur langsam abgekühlt wird, bei etwa 900° C. einen kritischen Punkt besitzt. Da die eutektische Legierung von Phosphor und reinem Eisen bei etwa 980° C. erstarrt, muss hier offenbar eine andere eutektische Legierung vorliegen.

1) „Etudes métallurgiques." — Ann. des Mines 1888, Juli—August.

2) Siehe II. Teil dieses Buches, S. 72.

3) Mémoires de la Société des Ing. Civiles, Mai 1887.

Schmilzt man etwas von der eutektischen Eisen-Phosphorlegierung mit Eisencarbid zusammen, so erstarrt die so gebildete eutektische Legierung bei 910° C. Ein ähnliches Resultat erhält man bei der Abkühlung einer geschmolzenen Mischung von siliciumhaltigem Roheisen mit der reinen eutektischen Legierung.

Leopold Schneider[1]) gelang es, das freie Eisenphosphid aus phosphorhaltigem Roheisen durch Lösen desselben in Kupferchlorid zu isolieren. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel Fe_3P. — Stead hat graues Clevelandroheisen mit 1,56% Phosphor in verdünnter Säure gelöst. Aus dem Rückstande, der Graphit, die Zersetzungsprodukte des in fester Lösung befindlichen Phosphides, die eutektische Legierung und Eisencarbid enthielt, wurden letztere beiden Körper mittels eines Magnets entfernt. Dieser am Magnet haftende Teil wurde zur Zersetzung des freien Eisencarbides mit Kupferchlorid behandelt, und aus dem Rückstande die eutektische Phosphidlegierung mit dem Magnet extrahiert. Die Untersuchung eines kleinen Teiles desselben ergab einen Gehalt von 0,70% Silicium. Um das lösliche freie Eisen und das Eisensilicid zu entfernen, wurde eine zweite Partie dieses Materiales in einer Achatschale zerrieben und mit Salpetersäure von 1,20 spez. Gew. behandelt. Der Rückstand enthielt 15,1% Phosphor (statt 15,56%), kann also als nahezu reines Phosphid betrachtet werden.

Eine eingehende Untersuchung der im Roheisen auftretenden eutektischen Legierungen wäre wünschenswert.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob diese eutektische Phosphidlegierung im Roheisen auch mittels des Mikroskopes aufzufinden sei. Thatsächlich haben die von Osmond und Stead unabhängig voneinander durchgeführten Untersuchungen ergeben, dass das schon von einem Phosphorgehalte des grauen Roheisens von 0,03% angefangen möglich sei.

In grauem Roheisen, das keine massigen Cementitabscheidungen enthält, genügt zu diesem Zwecke schon eine einfache Ätzung mit Säure.

Wenn graues phosphorhaltiges Roheisen erstarrt, scheiden sich die dicken Blättchen und halbkugelförmigen Schalen von Graphit zuerst aus der Lösung aus, während das übrige Metall

---

1) Siehe Teil I, S. 220.

im plastischen Zustande zurückbleibt. Bei der weiteren Abkühlung wird auch dieses — an den Flächen der Graphitausscheidungen beginnend — erstarren. Diese Erstarrung erfolgt jedoch nicht auf einmal. Die Hauptmenge des Eisens und Mangans mit dem Silicium wird zuerst auskrystallisieren, wobei sie die noch flüssig bleibende phosphorhaltige eutektische Legierung vor sich her treibt, so dass diese schliesslich in unregelmässig geformten Hohlräumen eingeschlossen sein wird, wo sie bei weiterer Abkühlung unter Zerfall in ihre zwei Komponenten gleichfalls erstarrt.

Hieraus ergiebt sich, dass diese unregelmässig gestalteten eutektischen Massen zwischen den Graphitblättchen, und zwar in einer gewissen Entfernung von diesen gefunden werden müssen, und dies ist auch thatsächlich bei dem grössten Teile derselben der Fall.

Die Fig. 19, Tafel VII und 20, Tafel VIII zeigen dieses Verhalten. Sie beziehen sich auf zwei Roheisensorten von folgender Zusammensetzung:

Bestandteile	Zusammensetzung des Roheisens zu	
	Fig. 19.	Fig. 20.
gebundener Kohlenstoff	0,12	0,25
Graphit	3,59	3,86
Mangan	0,69	0,76
Silicium	2,76	2,83
Schwefel	0,05	0,04
Phosphor	1,49	0,04
demselben entspricht Fe_3P	9,50	0,25
P in fester Lösung	0,29	0,03

Die unregelmässigen weissen Flächen in der Mitte dieser Figuren sind die phosphidhaltigen eutektischen Legierungen.

Wird das Hämatitroheisen so stark geätzt, dass die Grundmasse dunkel erscheint, so bildet das Phosphid bei vertikaler Beleuchtung ein Relief, das ähnlich glänzend erscheint wie die Sterne am klaren Mondhimmel. Die Zahl und Grösse dieser Phosphidabscheidungen hängt vom Phosphorgehalt und der Schnelligkeit der Abkühlung ab: bei rascher Abkühlung ist ihre Anzahl grösser, während bei langsamer Abkühlung desselben Materiales sich ihre Zahl verringert, die Abscheidungen aber an Masse zunehmen.



Fig 20.

Hämatit-Roheisen.

(Zeigt in der Mitte Eisenphosphid, umgeben von Graphitblättchen.)

$\frac{250}{1}$.

Fig. 21.

Weisses Clarence-Roheisen mit Jod geätzt.

(Eisencarbid, Phosphid und Perlit).

$\frac{250}{1}$.



Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.



Fig. 22.
Weisses Clarence-Roheisen, erst mit Jod geätzt, dann anlaufen gelassen.

(Dunkler und unregelmässig begrenzte Partien = Perlit; dunkel- und hellgestreifte Flächen in der Mitte = eutektische Phosphid-Legierung; der dunkle, schärfer begrenzte Fleck ist Cementit.)

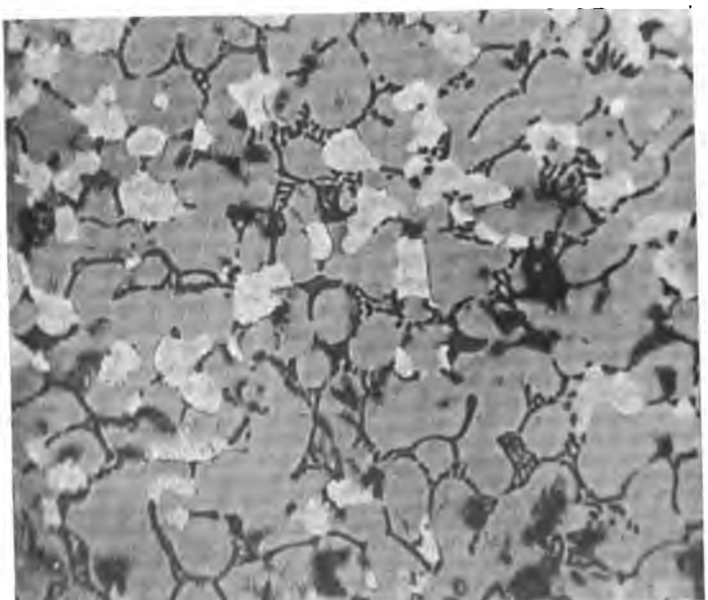


Fig. 23. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

In grauem Roheisen ist die Menge dieser eutektischen Legierung annähernd dem Phosphorgehalte proportional, so dass sich der Phosphorgehalt auf diese Weise schätzen lässt.

Wenn das Metall sehr langsam erkaltete, und wenn dasselbe wenig Silicium, aber grössere Mengen gebundenen Kohlenstoff enthält, so bildet der letztere Ausscheidungen von Cementit oder Eisencarbid, die aber im Gegensatze zum Phosphid in unmittelbarer Nachbarschaft der Graphitblättchen auftreten, während die eutektische Phosphidlegierung getrennt vom Carbid und möglichst weit von den Graphitblättchen erscheint.

Bei weissem phosphorhaltigen Roheisen ist die Beurteilung weniger leicht. Die Gegenwart grosser Mengen von Eisencarbid macht es hier unmöglich, bei Anwendung der gewöhnlichen Ätzmethode zu entscheiden, welche Partien Phosphid und welche Carbid sind. Man muss daher hier die Anlauffarben zu Hilfe nehmen.

Erhitzt man hierbei so lange, bis der Perlit blau erscheint, so nimmt der Cementit eine rote, das Phosphid aber eine gelbe Farbe an. Es ist dann leicht, diese Bestandteile zu unterscheiden und die Berührungslinien zwischen der eutektischen Legierung und dem Carbid zu erkennen. Noch besser ist es, zuerst mit Jodtinktur zu ätzen, bis der Perlit dunkel erscheint, und das Stück nach Abwischen mit einem reinen Leinenlappen so lange als nötig zu erhitzen. Der Perlit erscheint bei dieser Behandlung dunkel. Soll das Bild photographiert werden, so empfiehlt es sich, nur so lange zu erhitzen, bis der Cementit eine gelbliche Farbe angenommen hat, während das Phosphid ganz weiss bleibt. Bei Anwendung isochromatischer Platten erscheint das Phosphid weiss, das Carbid im Halbton, der Perlit aber dunkel.

Fig. 21, Tafel VIII und 22, Tafel IX zeigen das mikroskopische Gefüge von weissem Clarence-Roheisen nach dem Ätzen mit Jodtinktur, sowie nach dem Anlaufenlassen in der oben beschriebenen Weise.

Phosphorhaltiges Roheisen ist weniger brüchig, als nach seinem Phosphorgehalte zu erwarten wäre, weil die eutektische Legierung isolierte Ausscheidungen bildet und nicht die einzelnen Metallkörner einhüllt. Wenn der Phosphorgehalt 1,7% nicht überschreitet, ist das Metall verhältnismässig fest. Steigt der Phosphorgehalt jedoch noch um 0,3%, so verringert sich die Festig-

keit des Materiales bedeutend, weil sich dann die brüchigen Partien der eutektischen Legierung so sehr einander nähern, dass nur wenig feste Grundmasse dazwischen bleibt.

4. Diffusion des Eisenphosphides im Eisen.

J. O. Arnold und Mac William haben gezeigt,[1]) dass das Eisenphosphid in einem Eisen mit 1,36% Phosphor in reines Eisen diffundiert, wenn sich beide Metalle innig berühren und im Vacuum 10 Stunden lang auf 100° C. erhitzt werden.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten von Phosphor und Eisen verhalten sich ungefähr wie 5:1.

Diese Beobachtungen wurden von Stead vollkommen bestätigt.

Auch nach A. Carnot ist der Phosphor in den gewöhnlichen Eisensorten als Fe_3P zugegen.

Siebentes Kapitel.

Verhalten des Eisens gegen andere Elemente. (Schwefel.)

Nach den Studien von A. Carnot[2]) lassen sich die im Eisen enthaltenen Schwefelverbindungen durch Behandeln des Metalles mit nahezu neutraler Kupfer-Kalium-Choridlösung isolieren. Bei dieser Behandlung findet sich der ganze vorhandene Schwefel im Rückstande. Selten ist der Schwefel in diesem Rückstande als FeS, häufiger als Kupfersulfur vorhanden, doch liess sich nachweisen, dass letzteres erst durch Zersetzung einer entsprechenden Menge von MnS durch das kupferhaltige Reagens entstanden war.

Im Eisen selbst tritt der Schwefel mit Vorliebe als MnS auf, doch erscheint ein Schwefelüberschuss als FeS.

Der Zustand, in welchem sich der Schwefel im Eisen befindet, wird durch Härten nicht geändert.

1) „The physical Influence of Elements of Iron.“ Journ. Iron Steel Inst. 1894, I, p. 107.

2) l. c.

Von besonderer Wichtigkeit ist eine Studie von H. Le Chatelier und Ziegler[1]) über die Beziehungen des Schwefels zu Eisen und Mangan, welche hier näher besprochen werden muss.

In der Natur findet sich häufig krystallisiertes Schwefeleisen, FeS_2, das unter dem Namen Schwefelkies oder Pyrit bekannt ist. Unter dem Einflusse der Wärme verliert diese Verbindung bei ziemlich niederer, weit unter dem Schmelzpunkte des Eisens liegender Temperatur die Hälfte seines Schwefels. Es ist daher wenig Aussicht vorhanden, diese Verbindung in geschmolzenen metallurgischen Produkten anzutreffen, und thatsächlich wurde auch nie ein Anzeichen gefunden, welches auf seine Gegenwart in Metallen hingewiesen hätte.

Künstlich erhält man durch Zusammenschmelzen von Schwefel oder Pyrit mit metallischem Eisen ein krystallinisches Schwefeleisen, das in den Laboratorien zur Darstellung von Schwefelwasserstoff dient und das gewöhnlich als FeS angesehen wird. Man hat auch vermutet, dass es möglich sei, ein Schwefeleisen, mit noch geringerem Schwefelgehalte darzustellen, doch hat man es hier nur mit Gemengen von FeS mit metallischem Eisen zu thun.

Die Zusammensetzung des künstlichen geschmolzenen Schwefeleisens weicht beträchtlich von FeS ab. Sie ist jedoch wenig schwankend und weicht kaum von dem Verhältnisse 0,8 Äquivalent Schwefel auf 1 Äquivalent Eisen ab.

Die mikroskopische Untersuchung dieses Körpers liess drei Formelemente unterscheiden:

1. Gelbe Körner, die den vorherrschenden Bestandteil bilden und aus Schwefeleisen bestehen.

2. Glänzende Partien mit starkem Metallglanz und weisser Farbe, ganz wie Eisen aussehend. In einer Kupfervitriollösung bedecken sie sich sofort mit Kupfer und sind thatsächlich metallisches Eisen.

3. Zwischen den gelben Partien und oft die Eisenkörner umgebend, findet sich ein aus sehr zarten, abwechselnden Lamellen aufgebauter Körper, der ganz die gewöhnliche Struktur

1) „Sulfur de Fer, ses propriétés et son état dans le fer fondu". (Bull. Soc. d'Encour. September 1902.)

eutektischer Gemenge zeigt. Der eine Bestandteil dieses Gemenges ist das gelbe *FeS*, der andere ist eine graue Masse, deren Farbe an Schlacken erinnert, wie sie sich oft im Eisen und Stahl eingelagert finden. Die Untersuchungen Le Chateliers und Zieglers haben sie auch als solche erwiesen.

Fig. 23 Tafel IX und 24, Tafel X, zeigen das Gefüge bei 650facher Vergrösserung, wie man es durch einfaches Polieren von geschmolzenem Schwefeleisen erhält. Die hellen Stellen entsprechen dem Eisen, die grauen dem *FeS* und die schwarzen Flecken Verletzungen oder kleinen Blasen. Das eutektische Gemenge ist zwischen den gelben Körnern mehr oder weniger leicht zu erkennen.

Fig. 25, Tafel X, giebt bei gleicher Vergrösserung ein etwas anders gestaltetes eutektisches Gemenge, wie es bei sehr langsamer Abkühlung der Masse gebildet wird.

Das gewöhnliche Schwefeleisen schmilzt bei etwa 950° C. zu einer beweglichen Flüssigkeit. Bei der Erstarrung entwickelt sich gewöhnlich etwas Gas und nach völliger Erstarrung tritt eine beträchtliche Kontraktion ein, welche $\frac{1}{10}$ des Flüssigkeitsvolums erreichen kann. Diese Gasentwickelung und Volumsverminderung ist die Ursache der zahlreichen Hohlräume, die im erstarrten Schwefeleisen auftreten.

Schmilzt man das Schwefeleisen unter einer Decke von Alkalisalz — um die Oxydation zu verhindern —, so erhält man nach dem Erstarren einen Kuchen, der an feuchter Luft langsam, bei Berührung mit Wasser schnell zu Pulver zerfällt. Die Ursache dieser Erscheinung ist eine hierbei auftretende dimorphe Zustandsänderung. Das Zerfallen des Schwefeleisens ist von einer langsamen Oxydation gefolgt, die sich in einer Gewichtszunahme äussert, wie folgende Zahlen zeigen:

Gewichtszunahme in Prozent

Tage	3	5	10	20	29	40
Gewichtszunahme %	2,77	4,41	5,65	6,96	7,70	8,44

Hierbei bildet sich der Hauptsache nach ein Gemenge von Fe_2O_3 und Schwefel, doch auch etwas Eisensulfat u. s. w.

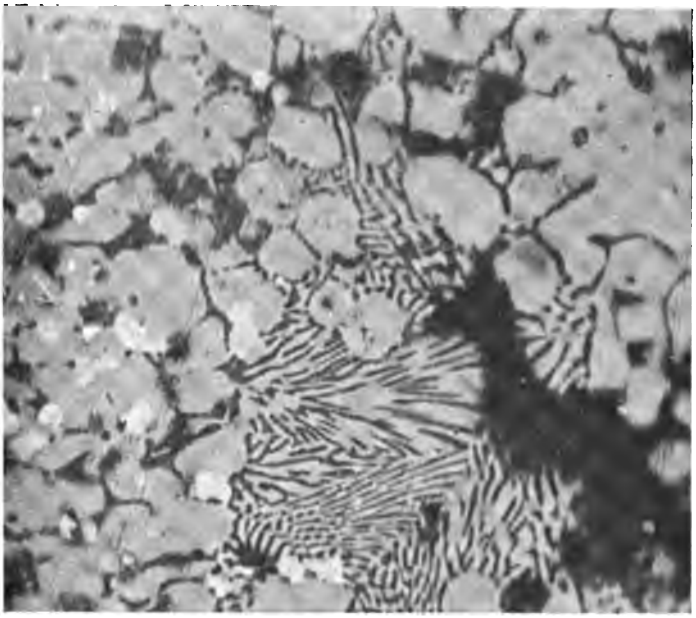


Fig. 24. Vergrösserung 650 linear.

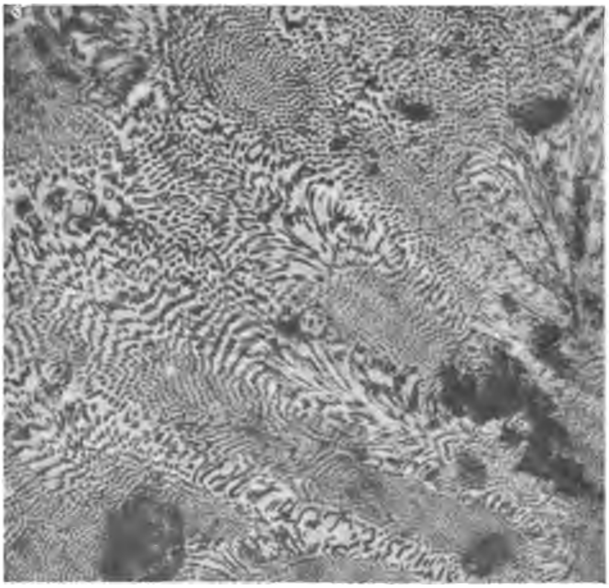


Fig. 25. Vergrösserung 650 linear.

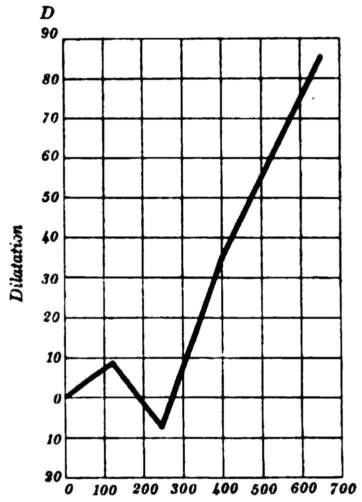
Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

Die thermische Ausdehnung des Schwefeleisens im grossen ganzen ergiebt sich aus Fig. 26 und aus folgender Zusammenstellung:

Verlängerung in Prozenten der ursprünglichen Länge.

Temperatur . .	120	190	240	265	400	650
Verlängerung .	0,09	0,00	— 0,06	0,00	0,35	0,85

Fig. 26.



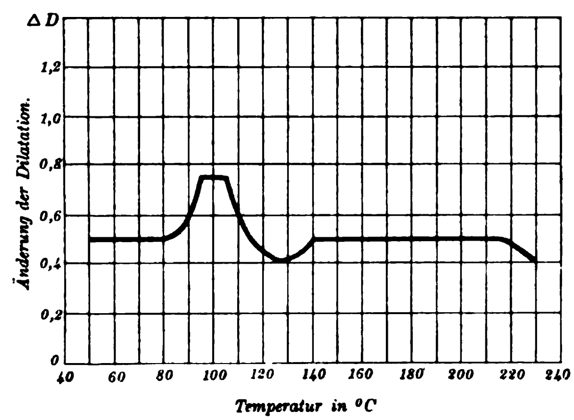
Man sieht, dass zwischen 100° und 200° eine Störung in der Ausdehnung eintritt, welche auf die Existenz einer dimorphen Zustandsänderung hinweist. Mit jeder Wiederholung des Versuchs ändert sich aber der Wert der in diesem Temperaturintervalle auftretenden Kontraktion und schliesslich zerbricht das Material in mehrere Stücke. Die fragliche Kontraktion ist somit die Resultierende aus einer umkehrbaren Volumsänderung und aus permanenten, durch das Auftreten kleiner Risse verursachten Volumsänderungen.

Um die Umwandlungstemperatur genau zu bestimmen, wurden die Messungen mittels eines Dilatometers mit Vaselinölfüllung wiederholt, wobei man die aus Fig. 27 ersichtlichen Werte für die Änderung der scheinbaren Ausdehnung erhielt. (Das Schwefeleisen wurde als Pulver verwendet). Es zeigten sich hierbei zwei

Störungen: eine zwischen 100° und 120°, die zweite oberhalb 220°, was auf zwei Umwandlungspunkte hinweist, doch verhinderten die Veränderungen des Öles oberhalb 200° das genaue Studium dieser zweiten Störung.

Die ersterwähnte Transformation zeigt sich auch aus der Änderung der Leitfähigkeit, während die zweite hierauf keine Eindieser wirkung ausübt.

Fig. 27.



Bei erhöhter Temperatur verliert das Schwefeleisen Schwefel, und zwar um so mehr, je höher seine Temperatur steigt. So erhielt man beim Erhitzen von Pyrit (FeS_2) in einem geschlossenen Porzellantiegel mit Luftabschluss Massen von folgender Zusammensetzung:

	auf 1200° erhitzt	auf 1500° erhitzt
Eisen	61,5 %	79 %
Schwefel	35,5 „	21,7 „
unlöslicher Rückstand	3,6 „	0,3 „
	100,6 %	101,0 %
Atomverhältnis zwischen Eisen und Schwefel	$FeS_{1,01}$	$FeS_{0,48}$

Der beim Erhitzen auf 1200° erhaltene Körper, der ganz genau dem Monosulfide *FeS* entspricht, zeigt sich unter dem Mikroskop fast ausschliesslich aus grossen gelben Zellen aufgebaut, und nur stellenweise lassen sich einige Körner von metallischem Eisen erkennen (Fig. 28, Tafel XI). Mit wachsender Temperatur entstehen schwefelärmere Produkte, die früher als Halbschwefeleisen beschrieben

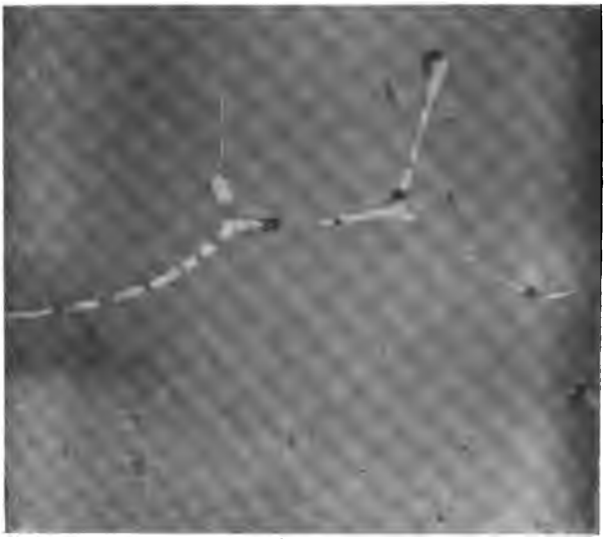


Fig. 28. Vergrösserung 650 linear.

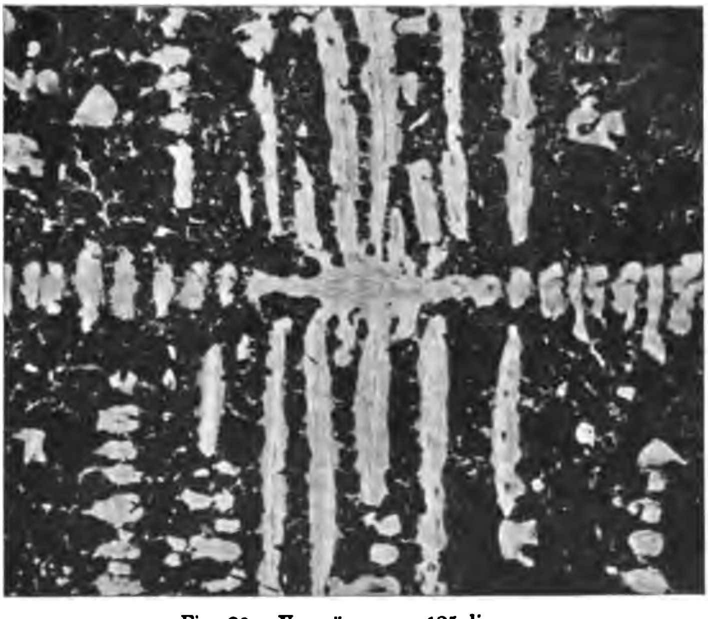


Fig. 29. Vergrösserung 125 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

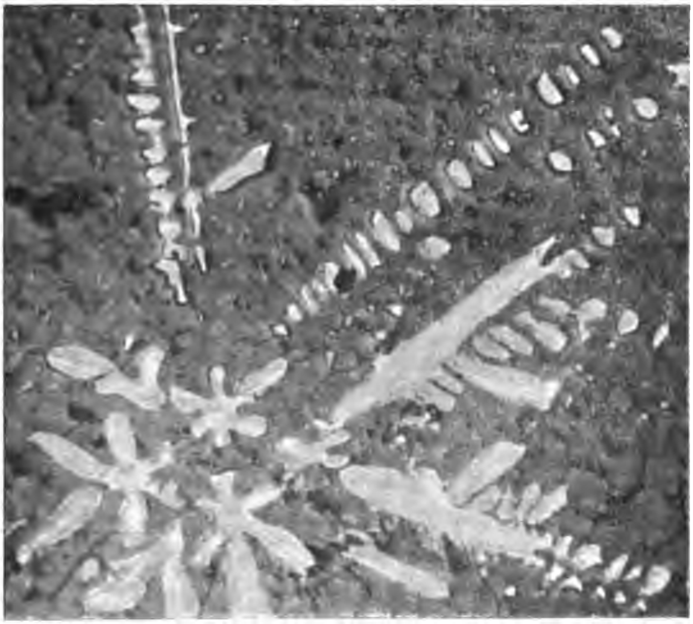


Fig. 30. Vergrösserung 125 linear.

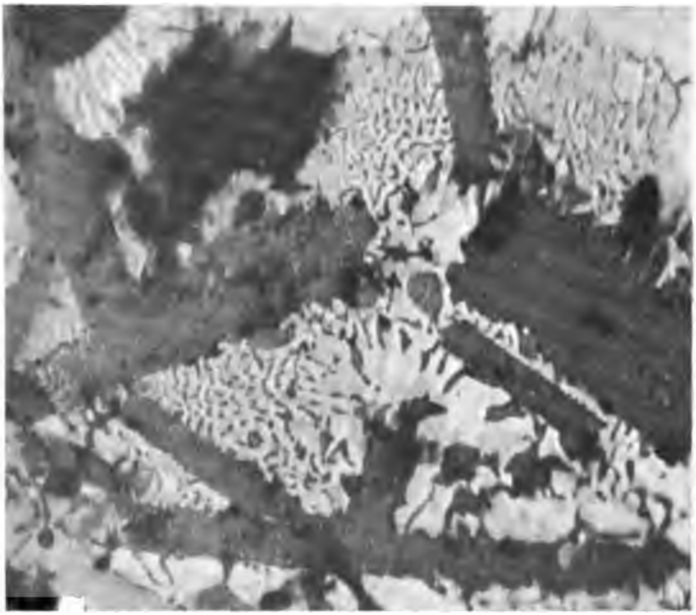


Fig. 31. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

wurden; doch zeigt die mikroskopische Untersuchung, dass sie aus einem Gemenge von *FeS* mit wachsenden Mengen metallischem Eisen bestehen. Diese Massen sind jedoch von besonderem Interesse, weil in denselben das Eisen krystallisiert in häufig wohl orientierten Tendriten erscheint (Fig. 29 Tafel XI und 30, Tafel XII). Auffallend ist die anscheinend hexagonale Symmetrie dieser Krystalle, wie sie sich in Fig. 30, Tafel XII, darstellt, was darauf hinzudeuten scheint, dass dieses Metall in seinem bei hohen Temperaturen stabilen Zustande in diesem System, und nicht im regulären krystallisiert. Offenbar ist übrigens das Eisen der beim Erstarren zuerst abgeschiedene Gemengteil. Gleichzeitig ergab die mikroskopische Untersuchung, dass sich im hoch erhitzten Schwefeleisen das eutektische Gemenge immer mehr verringert, und dass bei 1500° nahezu nichts mehr davon vorhanden ist.

Erhitzt man Schwefeleisen an der Luft, so entweicht SO_2, während gleichzeitig *FeO* gebildet wird. Wahrscheinlich bildet letzteres den früher beschriebenen grauen Bestandteil des eutektischen Gemenges. Um hierüber Klarheit zu erhalten, wurde Schwefeleisen längere Zeit (etwa 2 Stunden lang) an der Luft auf verschiedene Temperaturen erhitzt, und die erhaltene Masse mit Brom behandelt, wobei ein beträchtlicher, hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehender Rückstand verblieb, wie folgendes Beispiel zeigt:

Schwefel	10,61 %
Eisen	27,89 „
unlöslicher Rückstand . . .	61,24 „
	99,74 %

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass in dieser Masse das eutektische Gemenge weit stärker entwickelt war als im ursprünglichen Schwefeleisen. Ausserdem aber zeigten sich grosse längliche graue Krystalle, welche dem grauen Bestandteile des eutektischen Gemenges vollkommen ähnlich sind (Fig. 31, Tafel XII). Diese Beobachtung zeigt, dass *FeS* und *FeO* nebeneinander existieren können und giebt eine sehr einfache Erklärung der Konstitution des eutektischen Gemenges.

Allerdings taucht hierbei eine Schwierigkeit auf, die bisher nicht ganz behoben werden konnte. Beim Behandeln des rohen Schwefeleisens mit Kupfervitriol lagert sich auch auf den grauen Partien des eutektischen Gemenges Kupfer ab, wenn auch langsam und in geringeren Mengen als am Eisen. Dies tritt aber auf Eisenoxydul nicht ein. Möglicherweise ist diese graue Masse

nicht homogen; aber wenn hier ein eutektisches Gemenge von Eisen und Eisenoxydul regelmässig gebildet werden sollte, so müssten die Bestandteile desselben so klein sein, dass sie unter dem Mikroskop nicht unterschieden werden können. Lässt man diese Erklärung nicht gelten, so müsste man annehmen, dass diese graue Masse eine feste Lösung von metallischem Eisen und Eisenoxydul sei.

Schmilzt man gewöhnliches Schwefeleisen in einem Strome trockenen Wasserstoffgases, so wird das Schwefeleisen nicht angegriffen, das Eisenoxyd aber reduziert.[1]) Bei dieser Behandlung gelingt es, das eutektische Gemenge fast vollständig zum Verschwinden zu bringen, womit wenigstens indirekt der Beweis erbracht ist, dass die fragliche graue Masse grösstenteils, wenn nicht gänzlich, aus Oxyd besteht. Fig. 32, Tafel XIII, stellt ein derartiges Präparat dar, das aus dem in Fig. 23 abgebildeten gewöhnlichen Schwefeleisen erhalten wurde. Die dunklen Partien scheinen Anhäufungen von Eisenkörnern zu entsprechen, die beim Polieren ausgefallen waren, so dass statt derselben Hohlräume zurückblieben, die in der Photographie schwarz erscheinen.

Im geschmolzenen Schwefeleisen treten zufolge seiner komplexen Konstitution eine Reihe von sehr interessanten Gleichgewichtserscheinungen auf, die — wenn auch noch nicht vollständig studiert — doch eine kurze Erwähnung verdienen.

Die verschiedenen hier in Betracht kommenden Reaktionen sind folgende:

1. Dissociation des Schwefeleisens:

$$2\,FeS \rightleftarrows 2\,Fe + S_2.$$

Die Reaktion absorbiert pro 64 g gasförmigen Schwefel in dem Polymerisationszustande, welcher einer unter 500° C. liegenden Temperatur entspricht, 26 Kalorien. Da nun bei 1000° die Depolymerisation nahezu vollständig ist, und weil die Dissociationswärme um jene der Depolymerisation des Schwefels vermehrt wird, können wir die erstere — in Ermanglung genauerer Angaben — mit 30 Kalorien für 2 Mole FeS annehmen.

2. Reaktion zwischen Oxydul und Sulfid:

$$FeS + 2\,FeO \rightleftarrows 3\,Fe + SO_2.$$

Hierbei werden 94 Kalorien absorbiert.

---

1) Hierbei kann jedoch eine Einwirkung des Oxydes auf das Sulfid eintreten.

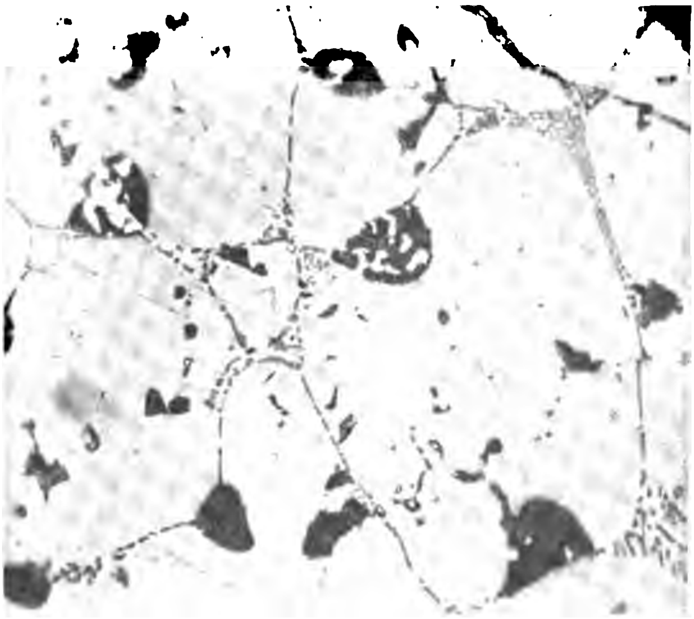


Fig. 32. Vergrösserung 650 linear.

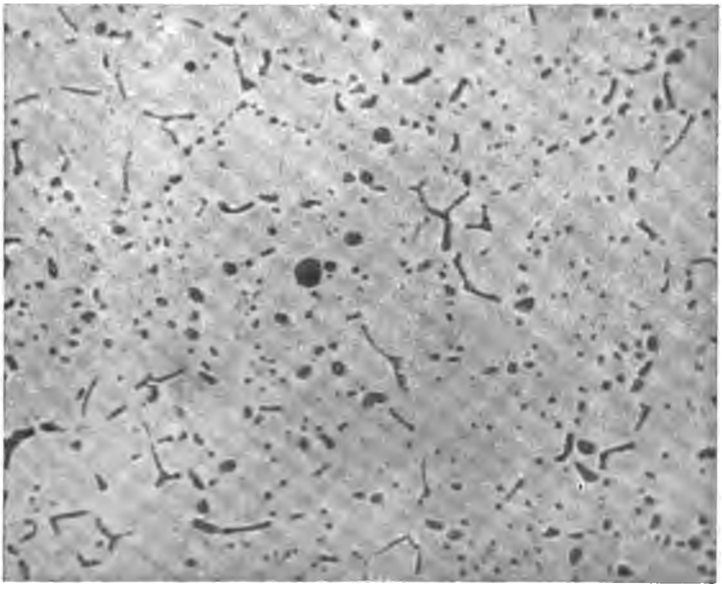


Fig. 33. Vergrösserung 125 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

3. Sättigungsgleichgewicht zwischen Eisen, Schwefeleisen und Eisenoxydul in Berührung mit der geschmolzenen Mischung.

Wir wollen in Kürze die Erscheinungen betrachten, welche diese verschiedenen Gleichgewichte verursachen.

1. Dissociation des Schwefeleisens. Bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkte wird der Schwefeldampf für jede Temperatur eine bestimmte Dampfspannung besitzen, und diese wird mit der Temperatur wachsen.

Nun hat H. Le Chatelier gezeigt, dass der Quotient aus Dissociationswärme und absoluter Temperatur bei Atmosphärendruck konstant, und zwar dass $\frac{L}{T} = 0{,}024$ ist. Hieraus folgt, dass (wenn die Dissociationswärme zu 30 Kalorien angenommen wird) die Temperatur, bei welcher die Dampfspannung des Schwefels 1 Atm. erreicht, in der Nähe von 1000°, also nur wenig höher als der Schmelzpunkt liegen muss. Beim Schmelzpunkte wird also die Tension des Schwefels schon einen beträchtlichen Wert erreichen, und es muss somit möglich sein, durch Erhitzen des festen Sulfides im leeren Raume auf etwa 900° C. vollständige Zersetzung zu erzielen. Da die Konstanz von $\frac{L}{T}$ nur annäherungsweise zutrifft, kann man auf diese Weise die Dissociationstemperatur nur auf etwa 100° genau berechnen, doch genügt dies, um zu zeigen, dass die Dampfspannung des Schwefels schon unter dem Schmelzpunkte des Sulfides beträchtlich sein muss.

Oberhalb des Schmelzpunktes von Schwefeleisen ist das Dissociationsgesetz ein anderes. Die Spannungen sind hier nicht mehr für eine gegebene Temperatur konstant, sondern sie ändern sich mit den relativen Mengen von Schwefel und Eisen, die in den geschmolzenen Massen in gegenseitiger Lösung enthalten sind.

Bezeichnen wir die Dampfspannung des Schwefels mit f, die Konzentrationen des Sulfides und des Eisens in der Schmelze mit C_s und C_{fe}, so gilt für konstante Temperatur die Gleichung:

$$f = K \frac{C_s}{C_{fe}}.$$

Hierin ist K eine Funktion der Temperatur, die mit letzterer rasch wächst.

Betrachten wir nun das feste Sulfid mit oder ohne Beimengung von Eisen. Hier wird die Dissociationsspannung regel-

mässig mit der Temperatur wachsen und von den bereits dissociierten Mengen unabhängig sein. Bei einer gegebenen Temperatur wird also die Zerlegung in Eisen und Schwefeldampf Null sein, wenn die Spannung in der umgebenden Gasphase grösser als die Dissociationsspannung ist, sie wird hingegen vollständig sein, wenn letztere kleiner ist als die Dissociationsspannung.

Im Augenblicke des beginnenden Schmelzens wird eine kleine Menge flüssiger Masse von der Zusammensetzung der eutektischen Schmelze (Schwefeleisen und Eisen) vorhanden sein. Die Dampftension dieser Schmelze wird natürlich gleich jener des damit in Berührung stehenden festen Sulfides sein. Mit steigender Temperatur werden sich neue Mengen des Schwefeleisens in der vorhandenen Schmelze lösen; aber so lange nicht alles Schwefeleisen geschmolzen ist, wird die Tension konstant und zwar gleich jener des festen Schwefeleisens bleiben. Bei genügend niederem Druck schreitet somit die Zersetzung weiter fort, doch entsteht jetzt nicht mehr metallisches Eisen, sondern eine geschmolzene Mischung, deren Zusammensetzung dem Gleichgewichte mit dem festen Schwefeleisen bei der gegebenen Temperatur entspricht.

Sobald das ganze Schwefeleisen geschmolzen ist, ändert sich das Gesetz des Gleichgewichtes, indem nur bei konstanter Temperatur die Tension von dem Verhältnisse zwischen Eisen und Schwefeleisen in der geschmolzenen Masse abhängig ist. Es muss jetzt — wenn die Dissociationsspannung nicht Null sein soll — freies Eisen in der Schmelze enthalten sein, und wirklich wird auch für $C_{fe} = 0$ in der früher gegebenen Gleichung $C_s = \infty$. Dies ist die Ursache, warum durch Schmelzen erhaltenes Schwefeleisen stets einen Überschuss an Eisen enthalten muss.

2. Gleichgewicht zwischen Eisenoxydul und Schwefeleisen. Beim Schmelzen des Schwefeleisens in Luft ist das Auftreten von Eisenoxydul in der Schmelze unvermeidlich.

Unterhalb des Schmelzpunktes wird für eine gegebene Temperatur die Tension von SO_2 ebenfalls konstant sein. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes wird (aus dem nämlichen Grunde wie bei der Dissociation des Schwefeleisens) das Gleichgewicht einem ganz anderen Gesetze folgen. Es wird auch hier für eine gegebene Temperatur die SO_2-Tension von dem Verhältnisse zwischen Schwefeleisen und Eisenoxydul in der Schmelze

abhängen; aber — und das ist ein sehr wichtiger Unterschied — es wird hierbei nicht mehr der Quotient, sondern das Produkt beider Konzentrationen in Betracht kommen. Wir haben nämlich jetzt:

$$f' = K' \,.\, C \,.\, C_0{}^2,$$

worin C die Konzentration des Sulfures, C_0 aber jene des Oxyduls in der Schmelze darstellt.

Aus dieser Gleichung ergiebt sich, dass wir in der Nähe des Schmelzpunktes (reines Schwefeleisen vorausgesetzt) für die SO_2-Spannung Null erhalten, was ja leicht verständlich ist, da sich bei Abwesenheit von Oxydul kein SO_2 bilden kann. Andererseits werden wir für eine gegebene Temperatur das Dissociationsmaximum haben, wenn

$$C_0 = 2\, C_s$$

ist, d. h. wenn zweimal so viel Schwefeleisen als Oxydul vorhanden ist.

Nehmen wir eine an der Luft oxydierte geschmolzene Mischung, in welcher aber die Menge des geschmolzenen Oxyduls nicht hinreichen möge, um die SO_2-Tension höher als 1 Atm. zu machen. Dieses System wird stabil sein. Lassen wir es nun erkalten und erstarren, so wird sich gewöhnlich zuerst eine an Schwefeleisen reiche Mischung im festen Zustande abscheiden und der flüssig bleibende Rest wird sich demzufolge an Oxydul anreichern. Unter diesen Umständen muss die SO_2-Tension wachsen und wird endlich grösser als 1 Atm. werden. Es wird sich also SO_2 entwickeln, welche durch die Klüfte in der bereits erstarrten Masse entweicht, während die inneren Partien der Masse noch flüssig bleiben. Es entsteht so die bekannte Erscheinung des Spratzens, die thatsächlich beim Erstarren wenig oxydierten geschmolzenen Schwefeleisens auftritt.

Mit steigender Temperatur wächst auch die Konstante K' rasch. Hieraus ergiebt sich, dass sich die Menge des in der Schmelze zurückbleibenden Oxydes und somit auch jene des eutektischen Gemenges um so stärker verringern muss, auf je höhere Temperatur das geschmolzene Schwefeleisen erhitzt wird und dies stimmt ganz mit den Beoabachtungen (bei 1500° C.) überein.

3. S ä t t i g u n g s g l e i c h g e w i c h t der geschmolzenen K ö r p e r. Bei der Abkühlung einer Schmelze von Schwefeleisen, Eisenoxydul und Eisen wird einer dieser drei Bestandteile zuerst erstarren.

Bei dem gewöhnlichen käuflichen Schwefeleisen ist dies im allgemeinen das Sulfid, weil dieses im Überschusse vorhanden ist (Fig. 23, Tafel IX und 24, Tafel X). Anders ist es jedoch bei Schwefeleisen, das auf 1500° C. erhitzt wurde und hierbei Schwefel verloren hat. Hier erstarrt zuerst das Eisen (Fig. 29, Tafel XI und 30, Tafel XII) und bildet die früher besprochenen grossen, anscheinend hexagonalen Krystalle. Endlich kann — wenn die Schmelze viel Oxydul enthält — dieses zuerst erstarren (Fig. 31, Tafel XII).

Sei nun der zuerst erstarrende Körper welcher immer, so wird er mit fortschreitender Abkühlung in immer grösseren Mengen auskrystallisieren, bis endlich ein Moment eintritt, wo sich noch ein zweiter Körper abzuscheiden beginnt.

Von jetzt an werden bei weiter fortschreitender Abkühlung beide Körper gleichzeitig auskrystallisieren, bis endlich auch der dritte sich abzuscheiden beginnt. Von diesem Augenblicke an erfolgt die Erstarrung bei konstanter Temperatur, und die hierbei erstarrende Mischung ist die mehrfach erwähnte eutektische, bestehend aus Eisenoxydul, Schwefeleisen und so fein verteiltem metallischen Eisen, dass es auch bei den stärksten Vergrösserungen nicht erkennbar ist.

Diffusion von Schwefeleisen in Eisen. E. D. Campbell[1]) und später J. O. Arnold[2]) haben angegeben, dass Schwefel bei 1000° bis 1100° C. weichen Stahl und Gusseisen durchdringen könne, ohne dass mehr als Spuren desselben im Metalle zurückbleiben. Da diese Angabe sehr unwahrscheinlich erschien, haben H. Le Chatelier und Ziegler die fraglichen Untersuchungen wiederholt und die Ungenauigkeit der früheren Untersuchungen dargethan.

Campbell und Arnold haben Schwefel, oder besser (wie sie sagen) Eisenoxydsulfid in die Bohrung eines weichen Stahlblockes gebracht und diese mit einem Stöpsel desselben Metalles, der kalt eingenietet wurde, verschlossen. Nachdem der Block 1 bis 2 Stunden lang in einem Porzellanrohr erhitzt worden und wieder erkaltet war, wurde er der Länge nach zerschnitten. Die Bohrung zeigte sich fast immer vollkommen leer, ohne dass der Verschluss irgendwie gelockert worden wäre. Das Sulfid fand

1) Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 80.

2) Ebendaselbst. 1899, I, p. 85 ff.

sich im Porzellanrohre um die unteren Partien des Blockes. Die Analyse des Stahlblockes ergab keinen merklich höheren Schwefelgehalt, als jenen des ursprünglichen Stahles.

Le Chatelier und Ziegler erhielten bei Wiederholung des Versuches (auch wenn der Block in einem Bade von geschmolzenem $NaCl$ erhitzt wurde) genau dasselbe Ergebnis. Nun machten sie einen durch die Stöpselachse gehenden Längsschnitt durch den Block und untersuchten die Berührungsstelle zwischen Block und Stöpsel mit dem Mikroskope. Hierbei zeigte sich die Fuge ihrer ganzen Länge nach mit Schwefeleisen erfüllt. Bestand der Block aus Puddeleisen, so hatte das Sulfid auch überall längs der in der Richtung des Auswalzens verlängerten Schlackenpartien einen Weg gefunden.

Das Sulfid war daher einfach infolge seiner ausserordentlichen Flüchtigkeit durch die vorhandenen Klüfte entwichen.

Dass das Schwefeleisen durch so zarte Spalten passieren kann, erklärt sich nicht allein durch die grosse Flüchtigkeit desselben, sondern auch aus seiner Fähigkeit, beträchtliche Mengen Eisen zu lösen, wodurch die vorhandenen Klüfte, in welche das flüchtige Schwefeleisen eindrang, erweitert wurden. Überdies entwickelt die Reaktion von Schwefeleisen auf Eisenoxydul SO_2, dessen Druck die Weiterbeförderung begünstigt. So erklärt sich auch, warum die Diffusion leichter erfolgt, wenn man Campbells Oxysulfid (das in Wirklichkeit nur ein Gemenge von Schwefeleisen und Eisenoxydul ist) verwendet, weil in diesem Falle die Entwickelung von SO_2 viel beträchtlicher ist.

Zustand des Schwefels im gegossenen Eisen.

Le Chatelier und Ziegler haben sich derartiges Metall mit einem Gehalt von einigen Prozent Schwefel nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

1. Ein Gemenge von Eisenoxyd oder eine entsprechende Menge von Gips wurde nach dem Goldschmidtschen Verfahren mit Aluminium reduziert. Hierbei entsprach der gefundene Schwefelgehalt des Metallkuchens nicht genau dem aus der Mischung berechneten.

2. Eine Mischung von Schwefeleisen mit metallischem Eisen wurde vor dem Acetylen-Sauerstoff-Gebläse geschmolzen. Hierbei erreicht man, wie Le Chatelier schon früher zeigte, ziem-

lich unabhängig davon, ob die Flamme oxydierend, neutral, oder reduzierend ist — eine Temperatur von etwa 4000° C.

Alle diese Metallkuchen zeigten ein ähnliches Aussehen. Bei niederem Schwefelgehalt bildet das Schwefeleisen mit etwas des eutektischen Gemenges gemischt, auf der polierten Metallfläche rundliche Flecken, welche bei wachsendem Schwefelgehalt oval und länglich werden. Bei weiter wachsendem Schwefelgehalte verlängern sie sich noch mehr und vereinigen sich schliesslich zu einem Netzwerk, das alle Eisenkörner umhüllt. Fig. 33 bis 36, Tafel XIII bis XV zeigen derartiges Eisen mit 0,8 bezw. 0,41 % Schwefel bei verschiedenen Vergrösserungen.

Es ist begreiflich, dass dieses Netzwerk von Schwefeleisen, das in der Kälte nur geringe Festigkeit besitzt und bei etwa 950° C. schmilzt, die Festigkeit des Eisens in der Kälte beträchtlich verringern, in der Wärme aber gänzlich vernichten wird. Für die Existenz einer festen homogenen Lösung von Schwefeleisen und Eisen konnte keinerlei sicheres Anzeichen gefunden werden. Bedient man sich jedoch eines geeigneten Ätzmittels (z. B. der von Ischewsky empfohlenen 5prozentigen Lösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol), so bemerkt man, dass die dem Schwefeleisen benachbarten Partien des Metalles rascher angegriffen werden, so, als ob sie weniger rein wären. Tritt das Schwefeleisen in zerstreuten Körnern auf, so verschwinden ihre Konturen durch die Ätzung. Wie sich durch das Ätzen das Aussehen der Schliffe ändert, zeigen Fig. 37 und 38, Tafel XV und XVI, welche dieselben Präparate nach dem Ätzen bei gleicher Vergrösserung darstellen, wie Fig. 35 und 36 vor dem Ätzen. Hiernach scheint es, als ob das Metall in unmittelbarer Nachbarschaft der Schwefeleisenaussaigerungen anders beschaffen wäre, als in grösserer Entfernung von denselben; doch lässt sich gegenwärtig noch nichts Bestimmtes darüber sagen. [1])

Es ist bekannt, dass das Mangan den schädlichen Wirkungen des Schwefels im Eisen in bedeutendem Grade entgegenwirkt, und

1) Es ist ganz gut denkbar, dass die Ursache dieser Erscheinung folgende seine könne: das Auskrystallisieren aus der festen Lösung erfordert eine gewisse Zeit oder mit anderen Worten, es erfolgt mit einer gewissen Krystallisationsgeschwindigkeit, die sich mit sinkender Temperatur verringert. Erfolgt nun die Abkühlung nicht langsam genug, so wird noch etwas Schwefeleisen im umgebenden Metalle fein verteilt auftreten und kann so obige Erscheinung bewirken.

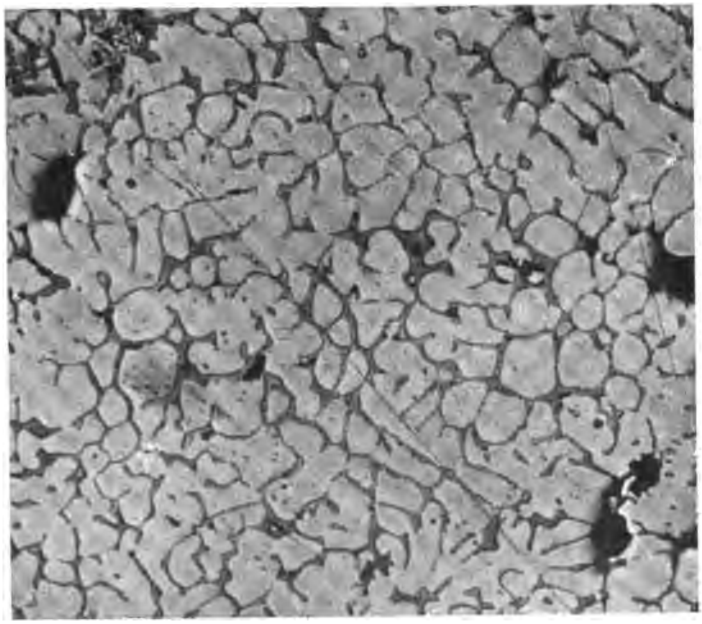


Fig. 34. Vergrösserung 125 linear.

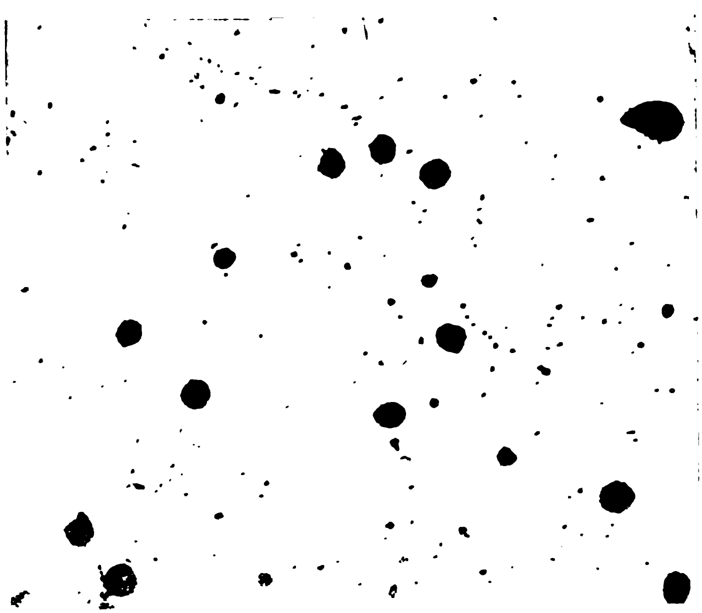


Fig. 35. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

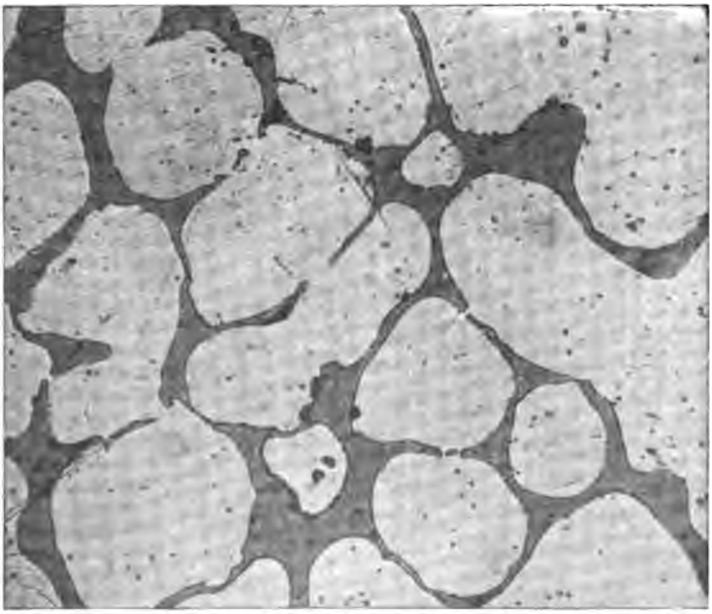


Fig. 36. Vergrösserung 650 linear.

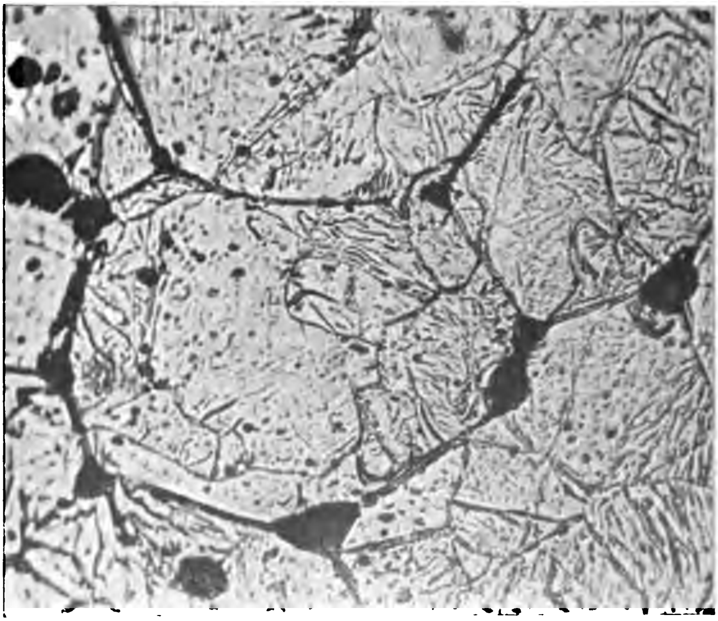


Fig. 37. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

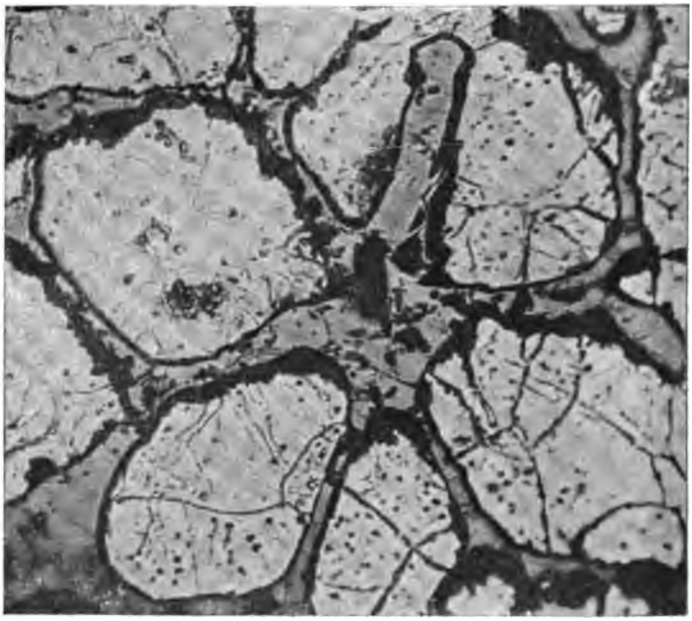


Fig. 38. Vergrösserung 650 linear.

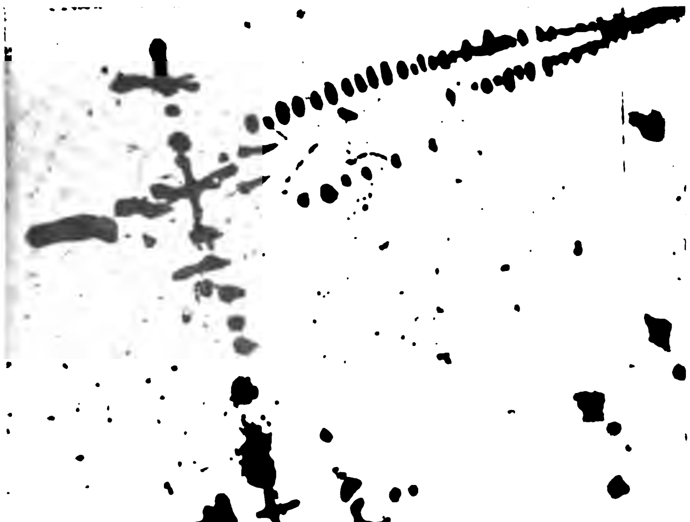


Fig. 39. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

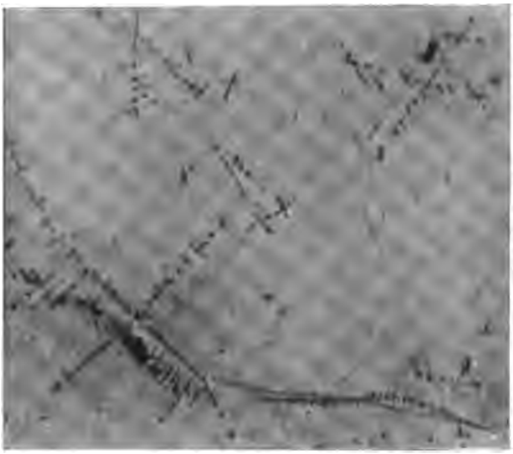


Fig. 40. Vergrösserung 125 linear.

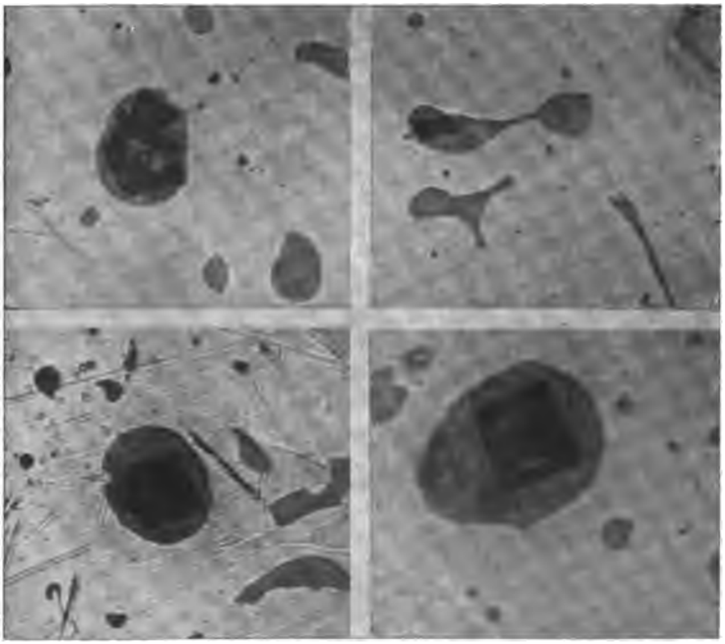


Fig 41. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

es war daher interessant, die Ursache dieser Erscheinung zu studieren. Zu diesem Zwecke haben Le Chatelier und Ziegler zunächst nach dem Goldschmidtschen Verfahren Mangan mit niederem Schwefelgehalte (0,14 %) dargestellt, dessen Gefüge — wie es nach einfachem Polieren ohne jede Ätzung sichtbar war — in Fig. 39 und 40, Tafel XVI und XVII dargestellt ist.

Aus diesen Figuren ergeben sich folgende zwei wichtige Thatsachen: Das Schwefelmangan tritt krystallinisch auf, und ist daher offenbar der aus dem flüssigen Metall zuerst auskrystallisierende Bestandteil. Sein Schmelzpunkt liegt daher höher als jener des Mangans und Eisens, und sehr weit von dem des Schwefeleisens entfernt. Überdies ist das Schwefelmangan im Mangan ausserordentlich wenig löslich.

Diese Schwerschmelzbarkeit und Unlöslichkeit scheint a priori hinreichend, um die günstige Wirkung des Mangans auf schwefelhaltiges Eisen zu erklären. Das Metall kann sich mit der Gesamtmenge des vorhandenen Schwefels verbinden und so den grössten Teil desselben aus dem geschmolzenen Metalle entfernen. Der Rest des Schwefelmangans, der in dem geschmolzenen Metalle zurückbleibt, scheidet sich beim Erkalten in kleinen, isolierten Metallkörnchen aus, die keinen bemerkbaren schädlichen Einfluss ausüben. Andererseits wirkt das Schwefeleisen deshalb so schädlich, weil es zuletzt erstarrt, sich daher zwischen den Berührungsflächen der Metallkörner konzentriert und so das erstarrte Metall nach allen Richtungen durchschneidet.

Le Chatelier und Ziegler haben auch Mischungen von Eisen, Mangan und Schwefel teils nach dem Goldschmidtschen Verfahren, teils durch Schmelzen vor dem Acetylen-Sauerstoff-Gebläse hergestellt; doch haben diese Studien den eben entwickelten Erwartungen nicht gänzlich entsprochen, indem sich der Schwefel zwischen Mangan und Eisen teilte. Freilich war die Masse der Metallreguli sehr klein (nur einige Gramm) und demzufolge die Abkühlung ziemlich schnell, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde.

Fig. 41, Tafel XVII, zeigt nach dem Goldschmidtschen Verfahren hergestelltes Metall. Im Innern der gelben Globuliten von Schwefeleisen sind die Krystalle von Schwefelmangan leicht erkenntlich.

Fig. 42, Tafel XVIII zeigt in einem vor dem Acetylen-Sauerstoff-Gebläse geschmolzenen Metall Krystalle von Schwefelmangan und Globuliten von Schwefeleisen.

Fig. 43, Tafel XVIII endlich zeigt, dass in einem schwefelärmeren Metalle die Sulfide ganz ähnlich verteilt auftreten, wie das Kupferoxydul im metallischen Kupfer.

Um über die Verteilung des Schwefels zwischen Eisen und Mangan ins Klare zu kommen, sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Bekanntlich ist der Schwefel ganz besonders in Nickelstahl gefährlich, weshalb es wichtig war, das Verhalten von Schwefel und Nickel zu studieren.

Das Schwefelnickel, NiS, hat Metallglanz und ist stabiler als Schwefeleisen. Ausserdem wurde noch ein Halb-Schwefelnickel, Ni_2S beschrieben. Le Chatelier und Ziegler haben versucht, letztere Verbindung durch Zusammenschmelzen von Ni_2 mit Nickel darzustellen. Die erstarrte Schmelze zeigt sowohl im Bruche als auf einer geschliffenen Fläche ein homogenes metallisches Aussehen. Untersucht man die polierte Fläche jedoch unter dem Mikroskope, so lassen sich zwei Gemengteile unterscheiden, und dies wird noch deutlicher, wenn man die polierte Fläche mit einem Ätzmittel ätzt. Das Schwefelnickel bleibt hierbei glänzend, während das Metall sehr leicht angegriffen wird. Das angenommene Halbschwefelnickel ist somit nichts als ein Gemenge von Nickel und $Ni\ S$

Fig. 44, Tafel XIX zeigt einen derartigen Regulus, der mit Hilfe eines schwachen aber lange einwirkenden elektrischen Stromes sehr tief geätzt war. Schliesslich wurden alle durch Weglösen von Nickel entstandenen Hohlräume mit einem schwarzen Lacke ausgefüllt, und nochmals poliert.

Ferronickel mit 25 % Nickel und 1 % Mangan wurde mit etwas Schwefeleisen vor dem Acetylen-Sauerstoff-Gebläse zusammengeschmolzen. Fig. 45, Tafel XIX, stellt eine polierte Schlifffläche dieses Metalles dar, in welchem das Schwefelmangan in seinen beiden Erscheinungsformen deutlich erkennbar ist.

In vorstehend besprochenen Untersuchungen wurde von kohlenstoffhaltigem Eisen ganz abgesehen. In solchem finden sich regelmässige Krystalle, deren Charakter ganz jenem des Schwefelmangans ähnelt, doch sind dieselben weniger dentritisch entwickelt als die

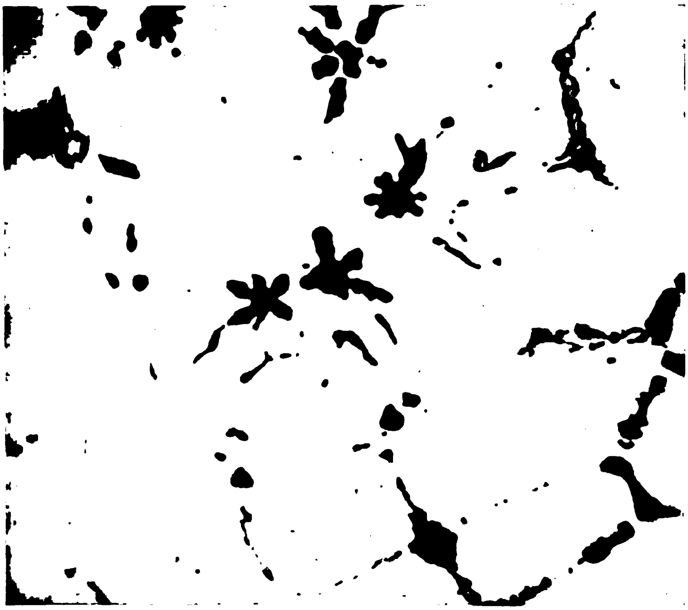


Fig. 42. Vergrösserung 650 linear.

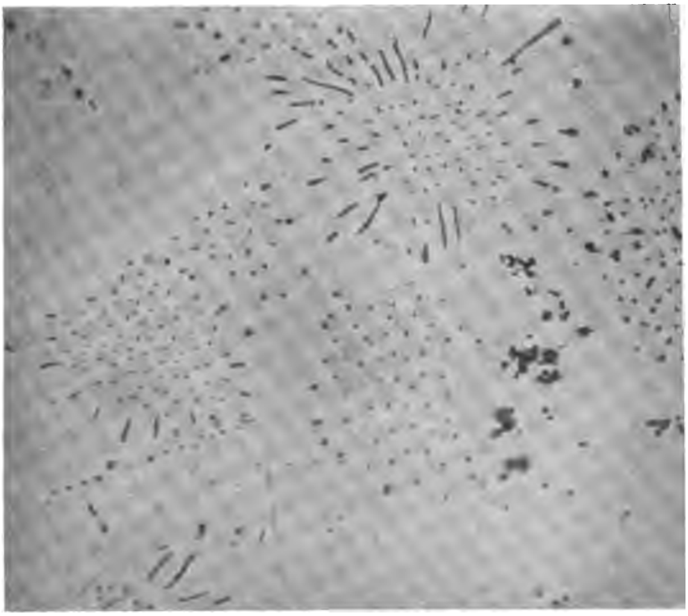


Fig. 43. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

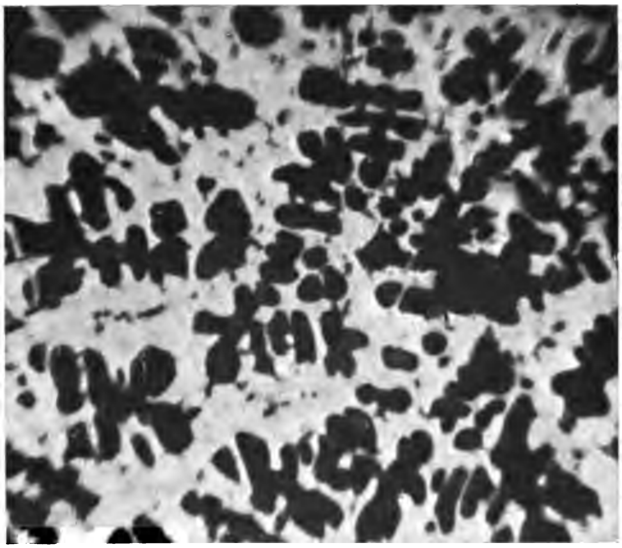


Fig. 44. Vergrösserung 125 linear.

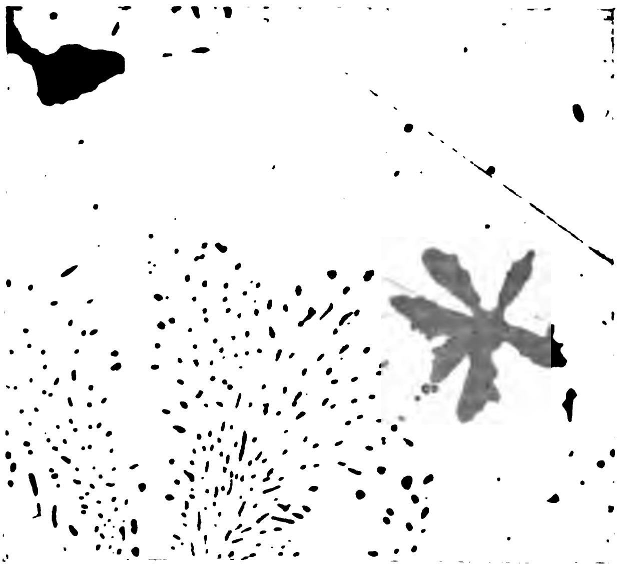


Fig. 45. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

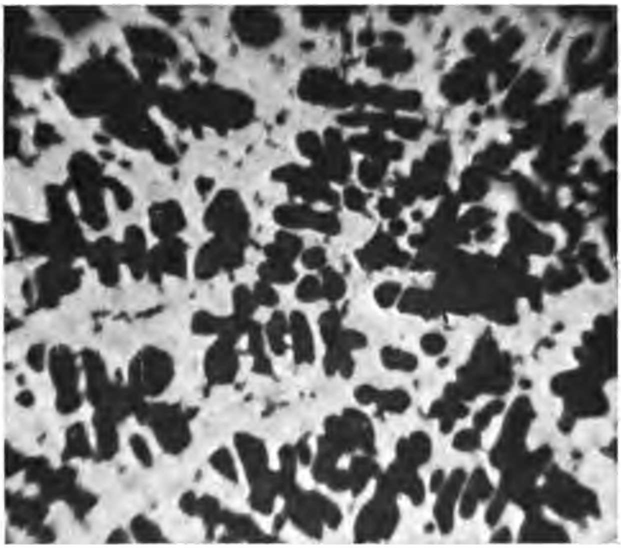


Fig. 44. Vergrösserung 125 linear.

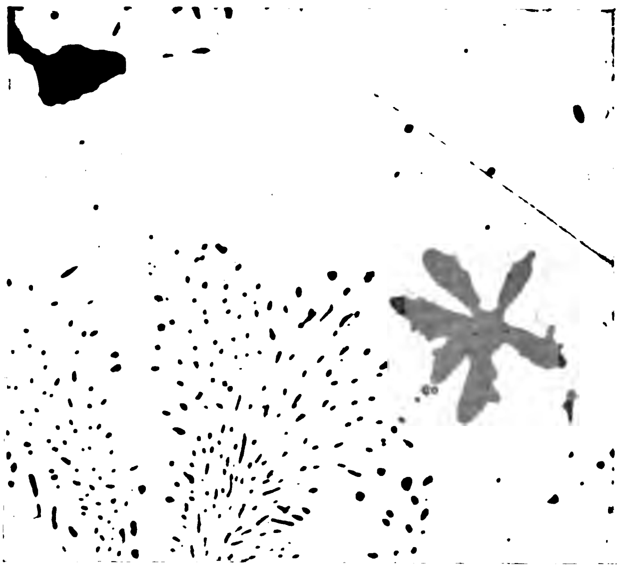


Fig. 45. Vergrösserung 650 linear.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig. Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

früher erwähnten. Dies erklärt sich jedoch leicht aus der langsameren Erkaltung der technischen Produkte.

Anhangsweise muss hier erwähnt werden, dass sich im Lunker von Flusseisen (namentlich basischer Erzeugung) manchmal Aussaigerungen von schwarzer bis grünlichgelber und gelber Farbe finden. Einige vom Verfasser ausgeführte Analysen derartiger „Einschlüsse" wurden bereits im I. Teile der Siderologie (S. 286) mitgeteilt. Hierher gehören weiter folgende Schlackenausscheidungen an der Oberfläche basischer Martinstahl-Ingots:

	I	II	
		bei kommunizierendem Guss	bei direktem Guss
SiO_2	5,44	5,18	3,80
FeO	27,59	23,52	35,62
Fe_2O_3	1,48	1,50	0,88
Al_2O_3	1,80	3,21	—
MnO	59,51	53,54	58,63
CaO	—	0,58	—
MgO	1,30	0,21	—
P_2O_5	0,043	0,060	0,037
S	0,816	0,647	0,457
Mn	1,402	1,110	0,768

Achtes Kapitel.

Verhalten des Eisens gegen andere Elemente.

Das Verhalten des Eisens gegen andere Elemente ist noch wenig studiert worden. Es ist diesbezüglich kaum mehr als die Arbeiten von A. Carnot[1]) (teilweise gemeinsam mit Gontal) zu erwähnen, die gleichzeitig eine Ergänzung des im ersten Teile Gesagten darstellen.

a) Mangan.

Die Untersuchung von etwa 40 Eisen-Mangan-Legierungen mit 5 bis 85 % Mangan führten zur Unterscheidung von vier

1) l. c.

verschiedenen Eisen-Mangan-Doppelcarbiden. Je zwei dieser Carbide können in derselben Legierung gleichzeitig auftreten, doch ist es schwer dieselben voneinander zu trennen.

Zu diesem Zwecke wurden von Carnot und Gontal verwendet: HCl in verschiedener Verdünnung, Essigsäure $\left(\frac{1}{20}\right)$, schwach ammoniakalische Ammonacetat-Lösung und kochendes Wasser. Die Untersuchungen führten zu folgenden Schlüssen:

1. In Gusseisen, Spiegeleisen und Ferromangan mit weniger als 18 % Mangan existiert neben dem Eisencarbid Fe_3C (oder $Fe_{3n}C_n$) ein Doppelcarbid mit 18 % Mangan von der Zusammensetzung:

$$4 Fe_3C \,.\, Mn_3C.$$

2. Wenn der Gesamt-Mangangehalt zwischen 18 % und 30 % liegt, so tritt wahrscheinlich neben letzterem das manganreichere Carbid[1])

$$2 Fe_3C \,.\, Mn_3C$$

auf; doch gelang es nicht, dasselbe zu isolieren.

3. Behandelt man Ferromangan mit 31 bis 61 % Mangan mit verdünnter Essigsäure $\left(\frac{1}{20}\right)$, so bleibt ein Gemenge zweier Doppelcarbide als krystallinisches Pulver ungelöst, die sich mittels eines Magnetes trennen lassen. Das am Magneten haftende ist das früher erwähnte $2 Fe_3C \,.\, Mn_3C$, während das nicht magnetische etwa 61 % Mangan enthält, und der Formel

$$Fe_3C \,.\, 2 Mn_3C$$

entspricht.

4. Steigt der Mangangehalt noch weiter, von 61 bis 74 %, so lässt die verdünnte Essigsäure nur das letzte Carbid unangegriffen. Sie löst jedoch ein anderes Carbid, das in Ferromangan mit 74 % Mangan allein auftritt, und dessen Zusammensetzung der Formel

$$Fe_3C, \; 4 Mn_3C$$

entspricht. Dieses Doppelcarbid wird von kochendem Wasser fast nicht angegriffen, während solche mit mehr als 74 % Mangan hierdurch teilweise zersetzt werden.

---

1) Mit 31 % Mangan.

5. Diese letzteren Carbide werden auch langsam von kochender, schwach ammoniakalischer Ammonacetatlösung gelöst. Auf diese Weise gelang es, aus Ferromangan mit mehr als 85 % Mangan das Carbid Fe_3C, $4 Mn_3C$ zu isolieren.

6. Sehr manganreiche Ferromangane geben beim Kochen mit Wasser flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe, sowie freien Wasserstoff. Kaltes Wasser greift sie nur schwach an und giebt ein komplexes Gasgemenge, in welchem Wasserstoff vorherrscht. Dessenungeachtet glaubt Carnot nicht, dass Ferromangane mit bis 85 % Mangan das einfache Carbid Mn_3C enthalten, weil nach den Erfahrungen Moissan's dieses Carbid mit Wasser behandelt, gleiche Volumina CH_4 und H_2, aber keine flüssigen Kohlenwasserstoffe giebt. Er schliesst hieraus auf Doppelcarbide von Eisen und Mangan, deren Zusammensetzung jedoch nicht ermittelt werden konnte.

Die Ferromangane enthalten somit ein Gemenge der Doppelcarbide von Eisen und Mangan, von welchem folgende isoliert und gut definiert werden konnten:

$4 Fe_3C . Mn_3C$ (neben Fe_3C) bei $Mn < 18$ %
$2 Fe_3C . Mn_3C$ (neben $4 Fe_3C . Mn_3C$) bei $Mn = 18-31$ %
Fe_3C $2 Mn_3C$ (neben $2 Fe_3C . Mn_3C$) „ „ $= 31-61$ „
$Fe_3C . 4 Mn_3C$ (neben $Fe_3C . 2 Mn_3C$) „ „ $= 61-74$ „

$Fe_3C . 4 Mn_3C$ kommt auch neben noch manganreicheren Carbiden in Ferromangan mit mehr als 74 % Mangan vor.

b) Silicium.

Behandelt man Ferrosilicium mit 10 bis 14 % Silicium und sehr wenig Mangan mit verdünnter HCl (7prozentig) bei Ausschluss von Luft und einer Temperatur von 40° C., so findet man im Rückstande neben wenig Graphit und Flocken von $Si_2O_3H_2$ einen schwarzen, sehr magnetischen Rückstand von Eisensilicid mit 33 % Silicium. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$FeSi.$$

Diese Verbindung wird, wenn sie noch feucht ist oder nur einfach getrocknet wurde, von Alkalien schnell, von reinem Wasser langsam unter Wasserstoffentwickelung angegriffen.

Durch Anwendung sehr verdünnter kalter Schwefelsäure (5 %) konnte aus demselben Ferrosilicium ein anderes Silicid:

$$Fe_2Si$$

abgeschieden werden, das 20 % *Si* enthält und sich von dem vorigen durch warme, verdünnte Ätzkalilösung trennen lässt. Andere fremde Substanzen können mittels eines Magnetes entfernt werden, der das Silicid allein anzieht.

Dieses Fe_2Si wurde auch in den magnetischen Teilchen gefunden, die sich aus gepulvertem Ferromangan ausziehen liessen; aber aus Silicospiegel mit 20 % Mangan und 12 % Silicium wurde ein Doppelsilicid von Eisen und Mangan abgeschieden, das mehr Metall als die vorigen enthielt und der Formel

$$M_3Si$$

($M = Fe$ und Mn) entsprach.

Im elektrischen Ofen wurde von vielen Gelehrten Eisensilicid erhalten: Moissan stellte Fe_2Si dar; Lebau hat es in einem Ferrosilicium wiedergefunden. Zwei andere Verbindungen: Fe_3Si_2 und $FeSi_2$ wurden in einem in Amerika von der Wilson Aluminium Company dargestellten Ferrosilicium mit 25 bis 50 % Silicium erwähnt.

In gewöhnlichem Gusseisen glauben Carnot und Gontal mit verdünnter Schwefelsäure Körner eines Mangansilicides

$$MnSi$$

abgeschieden zu haben; aber komplexe Zusammensetzung des Rückstandes, in welchem es enthalten war, und die Schwierigkeit es zu isolieren, liessen die Frage nicht sicher entscheiden.

In gewöhnlichem Gusseisen konnte keins der im Ferrosilicium enthaltenen Silicide nachgewiesen werden, woraus Carnot und Gontal schlossen, dass sie darin auch nicht existieren, sondern entweder beim Erkalten zersetzt werden, oder mit überschüssigem Eisen eine feste Lösung bilden. Zu gleichem Schlusse kommt auch H. Le Chatelier bei seiner Untersuchung über den elektrischen Leitungswiderstand des Stahles.[1]) Da derselbe dem Siliciumgehalt proportional wächst, dürfte dieses Element im Stahl als feste Lösung enthalten sein.

Silicium ist also im Roheisen gewöhnlich frei und gelöst vorhanden. Bei hoher Temperatur kann es sich jedoch auch mit Mangan und Eisen zu $MnSi$ und $FeSi$ vereinigen. Nach langsamer Abkühlung existiert es nie im freien Zustande.

---

1) Siehe Siderologie, 2. Teil, S. 153.

Ferrosilicium kann $FeSi$ neben Fe_2Si enthalten; Silicospiegel ist ein Doppelsilicid von der Formel M_8Si.

c) Arsen.

Bei Untersuchung von Roheisen oder langsam gekühltem Stahl mit einem Gehalt von einigen Prozent Arsen, ergab sich, dass dieses Element von Kalium-Kupferchlorid gänzlich gelöst wird, während es beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter Ausschluss von Luft ungelöst bleibt. Bei letzterer Operation wird das Arsen, solange noch Eisen in Lösung geht, vollständig abgeschieden, so dass nur Spuren desselben gasförmig entweichen. Das Arsen dürfte somit nicht mit dem Eisen verbunden, sondern nur einfach in letzterem gelöst sein.

Die arsenhaltigen Stahle verhalten sich jedoch ganz anders, wenn sie gehärtet wurden. In diesem Falle löst sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine merkliche Arsenmenge, während neben freiem Arsen ein Eisenarsenid mit 40 % Arsen ungelöst bleibt, dessen Zusammensetzung der Formel Fe_2As zu entsprechen scheint.

In gehärtetem Stahle ist also ein Teil des Arsens an Eisen gebunden, während es in langsam erkaltetem Stahl nur frei auftritt.

d) Chrom.[1]

Nach Carnot und Gontal existieren Eisen-Chrom-Doppelcarbide, deren Zusammensetzung mit dem Chromgehalt des Metalles variiert. Diese Carbide wurden mit mehr oder weniger stark verdünnter Salzsäure abgeschieden und durch Schlämmen mit Cadmium-Boro-Wolframatlösung gereinigt.

Ferrochrome mit 57 % und 59 % Chrom enthalten Carbide von der ungefähren Zusammensetzung

$$Fe_3Cr_9C_7 = Fe_3C.3Cr_3C_2.$$

Zwei Stahlproben mit niederem Chromgehalt (2,35 % und 2,01 %) gaben einen Rückstand, dessen Zusammensetzung der Formel $Fe_9Cr_3O_5 = 3Fe_3C.Cr_3C_2$ entsprach.

Eine Ferromanganprobe mit 0,97 % Chrom und 18,0 % Mangan gab bei der Behandlung mit Kupferkaliumchlorid einen Rückstand von gleicher Zusammensetzung ($3Fe_2C.Cr_2C_3$).

1) Siehe auch Siderologie, 1. Teil, S. 232.

Vermutlich können in den Eisenlegierungen noch verschiedene andere Doppelcarbide existieren. Solche Verbindungen hat Williams im elektrischen Ofen erhalten:

$$Fe_3C \,.\, 2\, Cr_3C_2$$
$$2\,Fe_3C \,.\, 3\, Cr_3C_2$$
$$3\,Fe_3C \,.\, 2\, Cr_3C_2.$$

In Chromstahl mit niederem Kohlenstoffgehalt existiert neben Doppelcarbiden eine gewisse Menge von freiem Chrom und von kohlenstofffreiem Eisen. Eine bestimmte Verbindung dieser beiden Metalle konnten Carnot und Gontal nicht nachweisen.

Nach H. Spüller beruht die Eigenschaft der Chrom-Wolfram-Stähle bei Glühhitze die Härte nicht zu verlieren, darauf, dass im ausgeglühten Stahl nur Eisencarbid vorhanden ist, das sich bei höheren Temperaturen in Eisen und Chrom- (bezw. Wolfram-) Carbid umsetzt.

e) Wolfram.

Zwei kohlenstoffreiche Wolframstahlproben ($Wo = 6{,}6\,\%$, $C = 2{,}0\,\%$, und $Wo = 7{,}8\,\%$, $C = 2{,}2\,\%$) gaben bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure unter Luftabschluss Doppelcarbide, die nach Schlämmen mit dichten Flüssigkeiten die gleiche Zusammensetzung ($Wo = 48{,}3\,\%$, $Fe = 45{,}1\,\%$, $C = 6{,}6\,\%$) besassen, was der Formel

$$Fe_3C \,.\, WC$$

entspricht.

Die gleiche Behandlung ergab bei zwei viel kohlenstoffärmeren Stahlproben ($Wo = 6{,}0\,\%$; $C = 0{,}4$ bis $0{,}6\,\%$) einen Rückstand mit $51{,}7\,\%$ *Wo* und $48{,}3\,\%$ *Fe*, entsprechend der Formel

$$Fe_3W.$$

f) Molybdän.

Aus zwei kohlenstoffreichen Molybdän-Stählen ($Mo = 3{,}9\,\%$, $C = 1{,}7\,\%$ und $Mo = 3{,}5\,\%$, $C = 2{,}3\,\%$) erhielt man bei gleicher Behandlung Doppelcarbide mit $50{,}57\,\%$ *Mo*, $43{,}30\,\%$ *Fe* und $6{,}13\,\%$ *C*, was genau der Formel

$$Fe_3C.Mo_2C$$

entspricht.

Zwei andere sorgfältig entkohlte Proben mit 2,5 und 3,4 % Molybdän gaben einen Rückstand der Zusammensetzung Mo = 53,34 % und Fe = 46,66 %, oder genau

$$Fe_3Mo_2.$$

Diese Entdeckung bestimmter Verbindungen zwischen den Elementen der Spezialstähle von Chrom, Wolfram und Molybdän stehen in voller Übereinstimmung mit den von H. Le Chatelier aus dem elektrischen Leitungswiderstande gezogenen Folgerungen.[1])

g) Titan.

Durch Auflösung der Legierung in Säuren oder in Kupfersalzlösungen wird das Eisen entfernt, und Titan bleibt als Rückstand. Dieses Element scheint somit keine Verbindungen einzugehen. (Bei diesen Untersuchungen wurde ein Ferrotitan mit 48,6 % Titan und ein Stahl mit 4,6 % Titan benutzt.)

h) Kupfer.

Beim Lösen eines Stahles mit 3,4 % Kupfer in Salzsäure oder Ammonsalzlösung und sorgfältig neutralisiertem Wasserstoffperoxyd liess sich unter dem Mikroskope erkennen, dass das Kupfer im Metall in Gestalt von Fäserchen auftritt, die im Augenblicke der Erstarrung des Stahles ausgeschieden wurden. Es bildet somit keine Verbindung mit dem Eisen.

i) Nickel.

Sowohl in langsam abgekühltem, als in gehärtetem Nickelstahl lösen sich — gleichgültig ob man neutrale Kupfersalzlösungen verdünnte Säuren oder Ammonsalze und Wasserstoffperoxyd anwendet — Nickel und Eisen gleichzeitig.

Nickel scheint somit im Stahl als feste Lösung oder Mischung, keinesfalls aber als Verbindung aufzutreten. Hierfür sprechen auch die Untersuchungen H. Le Chateliers über den elektrischen Leitungswiderstand von Nickelstahl.[2])

Am Schlusse dieses Kapitels möge auf eine sehr interessante Arbeit von L. Dumas, „Recherches sur les Aciers au Nickel" die kürzlich erschien, hingewiesen werden.[3])

1) Grundzüge der Siderologie, 2. Teil, S. 154.

2) Ebenda, S. 154.

3) Ann. des Mines, April, Mai, Juni 1902; als Separatabdruck bei Ch. Dunod, Paris 1902.

Neuntes Kapitel.

Verhalten des Eisens gegen Schlacken.

Die Schlacken entstehen durch Oxydation des geschmolzenen Eisens und seiner Bestandteile, wobei das Ofenfutter sowohl als absichtlich angewendete Zuschläge an der Schlackenbildung Anteil nehmen.

Die Wechselwirkungen zwischen Schlacke und Eisen sind teils chemischer, teils physikalischer Natur, und werden erst dann völlig klargelegt werden, wenn es gelingt, alle hierbei auftretenden Prozesse den Gesetzen der physikalischen Chemie zu unterwerfen.

Die chemischen Wirkungen der Schlacke auf das Eisen sind hauptsächlich Oxydationswirkungen und treten namentlich beim Puddelprozesse und anderen Frischprozessen auf. Wir werden hierauf im zweiten Buche dieses Teiles zurückkommen.

Die physikalischen Wirkungen endlich beruhen auf der verschiedenen Löslichkeit der Körper im Eisen und in der Schlacke, und sind bisher noch wenig studiert. Am besten bekannt ist noch das Verhalten des Schwefels zu Eisen und Schlacke,[1]) weshalb dasselbe hier näher besprochen werden muss.

Die neueren Untersuchungen[2]) haben gezeigt, dass der Schwefel in den Eisenlegierungen als Monosulfid auftritt, und zwar ist es zunächst an Mangan gebunden (*MnS*), während ein Überschuss desselben als *FeS* erscheint. Das darf jedoch keineswegs so verstanden werden, dass bei Vorhandensein von genügend viel Mangan der Schwefel im Eisen nur als *MnS* auftreten werde. Es wird immer noch etwas *FeS* gebildet werden, doch ist in diesem Falle die Menge des letzteren sehr gering.

Über das Auftreten des Schwefels in den Schlacken haben hauptsächlich die Untersuchungen von I. H. Vogt in Christiania[3])

---

1) v. Jüptner: „Der Schwefelgehalt von Schlacken und Hüttenprodukten." (Stahl und Eisen, 1902, Nr. 7) und „The sulfur contents of slags and other metallurgical products". (Journ. Iron Steel Inst. 1902, I.)

2) Siehe die vorigen beiden Kapitel.

3) Siehe Grundzüge der Siderologie, 1. Teil, 2. Buch, 5. Kap. u. 4. Buch.

entscheidenden Aufschluss gegeben. Nach demselben tritt dieser auch in den Schlacken als Monosulfid auf, und zwar kommen hier hauptsächlich *CaS*, *MnS*, *FeS* und *ZnS* in Frage, während *MgS* den vorigen gegenüber in den Hintergrund tritt. Alle diese Monosulfide können sowohl rein, wie als isomorphe Gemenge auftreten, und hängen die relativen Mengen, in welchen sie erscheinen — dem Massengesetze entsprechend — von der Zusammensetzung der Schlacke ab. Doch ist die Verwandtschaft, vom Schwefel zu Mangan grösser als zu Calcium, und zu diesem wieder grösser als zu Magnesium. Überdies hat Vogt nachgewiesen, dass beim Erkalten geschmolzener Schlacke die Monosulfide zuerst, und zwar vollständig zur Abscheidung gelangen.

Hieraus können wir folgende theoretische Schlüsse ziehen:

1. Die Schlacken vermögen im geschmolzenen Zustande Sulfide zu lösen.

2. Da die Abscheidung der Sulfide aus den geschmolzenen Schlacken zuerst erfolgt, was bekanntlich nur dann der Fall sein kann, wenn die Lösung bei der fraglichen Temperatur konzentriert ist, müssen wir auch die Lösungen der Monosulfide in den geschmolzenen Schlacken als ziemlich konzentrierte ansehen. Da nun der Schwefelgehalt aller bisher untersuchten Schlacken ein relativ sehr kleiner ist (er übersteigt kaum 2,5 bis 3,0 %) und trotzdem dieser Schwefel (als Monosulfid) zuerst zur Abscheidung gelangt, so muss offenbar auch die Lösung der Monosulfide in den Schlacken bei den bei Hüttenprozessen vorkommenden Temperaturen eine kleine sein.

Unsere Kenntnis von den Schwefelmengen, die von reiner Schlacke aufgenommen werden können, ist noch ziemlich mangelhaft. Sie lässt sich in folgende Grundsätze zusammenfassen:

Die Aufnahmsfähigkeit der Schlacken für Schwefel steigt:

1. mit der Temperatur,
2. mit der Basicität der Schlacken und
3. mit ihrem Gehalte an *CaO* und *MnO*.
4. Wird das Eisen wegen zu niedriger Temperatur (bei Hochofenprozessen) nicht in genügender Weise reduziert, und enthält somit die Schlacke einige Prozent *FeO*, so fällt das Roheisen immer relativ reich an Schwefel aus.

Alle älteren Untersuchungen konnten aus dem Grunde zu keinem tieferen Eindringen in die hier obwaltenden Verhältnisse

führen, weil man übersah, dass man es hier nicht mit einfachen Lösungserscheinungen, sondern mit dem Gleichgewichte zwischen Lösungen von Schwefel (oder richtiger von Monosulfid) in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Schlacke und Metall) zu thun habe. Wir wollen hier nicht auf die Theorie eines derartigen Gleichgewichtes näher eingehen, sondern nur den Nernstschen Satz über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln anführen. Nennen wir das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen, in welchen ein Stoff in zwei miteinander in Berührung stehenden Lösungsmitteln vorhanden ist, seinen Teilungskoeffizienten, so gelten folgende Sätze:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln die gleiche Molekulargrösse, so ist der Teilungskoeffizient bei gegebener Temperatur konstant.

2. Bei Gegenwart mehrerer gelösten Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekülgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissociation begriffen, so gilt Satz 1 für jede der bei der Dissociation entstandenen Molekülgattungen, was sich auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2 ergiebt.

Bei der Anwendung auf unseren Fall können wir wohl in erster Annäherung die Gleichheit der Molekulargrösse der hier in Betracht kommenden Monosulfide (*RS*) annehmen, weil jedes Molekül desselben nur 1 Atom Schwefel enthält. Wir können somit unseren Untersuchungen den ersten der obigen Sätze zu Grunde legen, dürfen aber nicht vergessen, dass dieser Satz nicht mit voller Strenge gelten wird, weil es nicht ganz gleichgültig sein wird, ob wir im Eisen *MnS* oder *FeS*, und in der Schlacke *CaS*, *MnS* oder *FeS* gelöst haben. Weitere Abweichungen werden sich wohl auch daraus ergeben, dass uns die Temperatur unbekannt ist, für welche wir den Teilungskoeffizienten ermitteln (diese Abweichungen scheinen jedoch, wie wir später sehen werden, nicht sehr bedeutend zu sein), und endlich deshalb, weil wir in den Fällen, wie sie uns die Betriebspraxis liefert, durchaus nicht sicher sind, den Gleichgewichtszustand erreicht zu haben. (Dieser Gleichgewichtszustand dürfte wohl am ersten im Hochofen erzielt werden.)

Bei den zu betrachtenden Fällen haben wir es mit zwei Lösungsmitteln für den Schwefel zu thun: mit der Schlacke und mit dem Metall, und es ist wohl klar, dass sich der Wert des Teilungskoeffizienten mit der Zusammensetzung beider dieser Lösungsmittel ändern wird, weil sich ja mit diesem auch die Natur des Lösungsmittels ändert. Noch ist hervorzuheben, dass sich die oben angeführten Verteilungssätze auf die räumlichen Konzentrationen, also in unserem Falle auf die in der Volumseinheit enthaltene Schwefelmenge beziehen. Da aber das spezifische Gewicht der Schlacken sowohl als der verschiedenen Eisensorten nur wenig variiert, können wir in den folgenden Betrachtungen den Prozentgehalt an Schwefel direkt in Rechnung stellen und somit das Verhältnis des Schwefelgehaltes von Schlacke und Metall als Teilungskoeffizient bezeichen.

a) Roheisen und Hochofenschlacke.

Wir legen unseren Betrachtungen die folgenden Analysen verschiedener Roheisensorten zu Grunde. Dieselben sind (wie auch die später mitzuteilenden Analysen) teils der Litteratur entnommen, teils vom Verfasser ausgeführt.

Roheisenanalysen.

Nr.	*C* %	*Si* %	*Mn* %	*Cu* %	*P* %	*S* %
1	?	?	50,00	?	?	höchstens 0,005
2	4,00	2,50	2,00	—	0,08	0,01
3	4,500	2,845	0,9 bis 0,4	—	0,048	0,010
4	3,793	0,322	2,221	—	0,098	0,057
5	4,500	2,463	2,042	—	0,060	0,014
6	3,610	0,114	1,225	—	0,083	0,0060
7	4,325	0,807	1,820	—	2,344	0,054
8	5,800	0,503	7,232	—	0,892	0
9	4,021	0,961	0,791	—	0,246	0,079
10	5,100	1,121	4,213	—	0,223	Spur
11	3,916	0,414	2,534	—	0,095	0,037
12	4,000	1,121	2,988	—	0,093	Spur
13	4,120	0,341	2,874	—	0,082	0,033
14	1,92	0,23	0,77	—	1,60	0,12
15	3,987	1,307	0,407	—	0,117	0,056
16	1,75	0,27	0,58	—	1,58	0,19
17	3,692	1,800	2,650	0,032	0,042	0,018
18	1,57	0,40	0,44	—	1,62	0,30
19	3,51	1,23	3,36	—	0,89	0,05
20	3,112	2,403	3,842	Spur	0,111	0,018
21	3,076	4,748	5,112	Spur	0,117	0,017
22	3,506	3,732	4,399	—	0,120	0,027

Schlackenanalysen.

Nr.	SiO_2 %	M_2O_3 %	PaO %	CaO %	MgO %	FeO %	MnO %	CaS %	P_2O_5 %	P %	S %
1	26,50	8,10	—	42,40	8,30	Spur	10,76	4,87	—	—	2,16
2	30,00	12,50	—	46,00	5,50	0,70	1,00	4,00	—	—	1,78
3	30,00	12,340	—	51,000	2,340	1,050	0,30	—	—	0,022	2,726
4	33,82	13,48	—	28,56	13,78	1,06	6,49	2,63	0,023	0,010	1,17
5	32,210	11,370	—	50,420	1,370	0,760	0,850	—	—	0,008	2,726
6	33,40	10,36	—	26,39	14,35	5,18	8,55	1,55	0,110	0,048	0,69
7	32,970	12,440	—	47,950	1,370	1,470	2,260	—	—	0,078	1,424
8	32,250	11,170	—	46,200	2,016	0,600	5,070	—	—	0,019	2,521
9	33,18	13,28	—	42,53	5,93	0,22	5,90	—	—	—	2,62
10	33,100	10,330	—	49,700	1,340	0,670	2,040	—	—	0,025	2,695
11	34,77	11,55	—	29,18	15,11	0,96	5,87	2,38	0,039	0,017	1,05
12	34,000	9,786	—	47,000	3,300	0,650	2,325	—	—	0,013	1,800
13	35,66	10,56	—	30,44	13,85	1,02	5,24	2,76	—	0,022	1,23
14	37,33	17,39	—	36,86	2,67	2,91	1,05	0,79	0,44	0,019	0,35
15	35,500	7,720	—	46,500	3,200	1,160	1,580	—	—	0,017	1,644
16	38,64	17,69	—	33,55	2,80	4,56	1,05	0,70	0,50	0,022	0,31
17	39,99	7,07	—	26,25	16,07	5,56	3,62	—	0,007	0,003	0,62
18	42,18	17,06	—	28,31	3,14	6,94	0,99	0,54	0,049	0,021	0,24
19	38,49	6,99	—	33,60	6,83	0,63	5,26	2,40	—	—	1,07
20	48,14	11,80	1,72	13,17	13,31	2,07	9,59	0,02	—	—	0,01
21	46,23	19,11	1,78	16,99	7,59	0,86	6,54	0,14	—	—	0,06
22	54,74	10,02	1,77	14,35	5,09	4,51	7,43	0,02	—	—	0,01

Den Sauerstoffgehalt dieser Schlacken geben die folgenden Tabellen:

Sauerstoffgehalt der Schlacken								
Nr.	Silicierungsstufe $\frac{s}{b}$ 1)	SiO_2 %	Al_2O_3 %	BaO %	CaO %	MgO %	FeO %	MnO %
1	0,65	14,12	3,81	—	12,11	3,32	—	2,42
2	0,74	15,98	5,88	—	13,14	2,20	0,16	0,23
3	0,74	15,98	5,80	—	14,57	0,94	0,23	0,07
4	0,83	18,02	6,34	—	8,16	5,51	0,24	1,46
5	0,83	17,17	5,34	—	14,40	0,47	0,17	0,19
6	0,84	17,79	4,87	—	7,54	5,74	1,14	1,43
7	0,84	17,56	5,85	—	13,70	0,55	0,33	0,51
8	0,84	17,18	5,25	—	13,20	0.81	0,14	1,14
9	0,85	17,67	6,24	—	12,15	2,37	—	0,05
10	0,87	17,63	5,03	—	14.20	0,54	0,15	0,46
11	0,88	18,47	5,43	—	8,32	6,04	0,21	1,32

1) Sauerstoffverhältnis: $\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} = \frac{s}{b}$ (Al_2O_3 als Base gerechnet).

Nr.	Silicierungsstufe $\frac{s}{b}$ [1])	SiO_2 %	Al_2O_3 %	BaO %	CaO %	MgO %	FeO %	MnO %
	Sauerstoffgehalt der Schlacken							
12	0,91	18,11	4,60	—	13,43	1,32	0,14	0,52
13	0,92	19,00	4,96	—	8,70	5,54	0,23	1,18
14	0,96	19,89	8,17	—	10,53	1,07	0,65	0,24
15	0,98	18,91	4,08	—	13,29	1,28	0,26	0,36
16	1,01	20,58	8,31	—	9,59	1,12	1,01	0,24
17	1,13	21,30	2,92	—	7,50	6,43	1,25	0,82
18	1,17	22,47	8,02	—	8,09	1,26	1,54	0,22
19	1,21	20,50	3,27	—	9,60	2,73	0,14	1,19
20	1,22	25,65	5,55	0,20	8,76	8,87	0,46	2,16
21	1,31	24,63	8,91	0,19	4,85	8,04	0,19	1,47
22	2,06	29,16	4,68	0,19	4,10	1,90	1,29	1,65

Nr.	Sauerstoff der Basen in Prozenten:										
	des Gesamt-Basensauerstoffes						des Sauerstoffes der *RO*-Basen				
	Al_2O_3	BaO	CaO	MgO	FeO	MnO	BaO	CaO	MgO	FeO	MnO
1	18	—	56	15	—	11	—	68	19	—	13
2	27	—	61	10	1	1	—	84	15	1	1
3	27	—	68	4	1	—	—	92	6	2	—
4	29	—	38	25	1	7	—	53	35	2	10
5	26	—	70	2	1	1	—	95	3	1	1
6	23	—	35	28	5	9	—	46	35	7	12
7	28	—	65	3	2	2	—	92	3	2	3
8	26	—	64	4	—	6	—	87	5	1	7
9	30	—	58	12	—	—	—	83	16	—	1
10	25	—	70	3	—	2	—	93	3	1	3
11	25	—	39	29	1	6	—	52	39	1	9
12	22	—	67	7	1	3	—	87	9	1	3
13	24	—	42	27	1	6	—	56	35	1	8
14	40	—	51	5	3	1	—	84	9	5	2
15	21	—	69	7	1	2	—	87	8	2	3
16	41	—	47	6	5	1	—	80	10	8	2
17	15	—	40	34	7	4	—	50	43	8	6
18	42	—	42	7	8	1	—	73	11	14	2
19	19	—	57	16	1	7	—	70	20	1	9
20	27	1	18	42	2	10	1	24	58	3	14
21	48	1	26	16	1	8	2	50	31	2	15
22	34	1	30	14	9	12	2	45	21	14	18

1) Sauerstoffverhältnis: $\frac{\text{Säuresauerstoff}}{\text{Basensauerstoff}} = \frac{s}{b}$ (Al_2O_3 als Base gerechnet).

Silicierungs-stufe $\frac{s}{b}$	Auf 100 Teile Gesamt-Basen-Sauerstoff entfallen Teile Sauerstoff in				Auf 100 Teile *RO*-Basen-Sauerstoff entfallen Teile Sauerstoff in				Teilungskoeffizient: $\frac{S_{\text{Schlacke}}}{S_{\text{Roheisen}}}$ =	Roheisenzusammensetzung in %			
	BaO	*CaO*	*MnO*	Summe	*BaO*	*CaO*	*MnO*	Summe		*C*	*Si*	*Mn*	*P*
0,65	—	56	11	67	—	68	13	81	wenigstens 432,00	ca 6,00	?	50,00	?
0,74	—	61	1	62	—	84	1	85	178,00	4,00	2,50	2,00	0,08
0,74	—	68	1	69	—	92	2	94	272,6	4,500	2,845	0,9 bis 0,4	0,048
0,83	—	38	7	45	—	53	10	63	20,53	3,793	0,322	2,221	0,098
0,83	—	70	1	71	—	95	1	96	195,00	4,500	2,463	2,042	0,060
0,84	—	35	9	44	—	46	12	58	13,00	3,610	0,114	1,225	0,083
0,84	—	65	2	67	—	92	3	95	26,67	4,325	0,807	1,820	2,344
0,84	—	64	6	70	—	87	7	94	∞	5,800	0,503	7,232	0,892
0,85	—	58	—	58	—	83	1	84	33,16	4,021	0,85	0,791	0,246
0,87	—	70	2	72	—	93	3	96	∞	5,100	1,127	4,213	0,223
0,88	—	39	6	45	—	52	9	61	28,38	3,916	0,414	2,534	0,095
0,91	—	67	3	70	—	87	3	90	∞	4,000	1,121	2,988	0,093
0,92	—	42	6	48	—	56	8	64	37,21	4,120	0,92	2,874	0,082
0,96	—	81	1	52	—	84	2	86	2,92	1,920	0,23	0,770	1,60
0,98	—	69	2	71	—	87	3	90	29,29	3,987	1,307	0,407	0,117
1,01	—	47	1	48	—	80	2	82	1,63	1,750	0,27	0,58	1,58
1,13	—	40	4	44	—	50	6	56	34,44	3,692	1,800	0,650	0,042
1,17	—	42	1	43	—	73	2	75	0,80	1,70	0,40	0,44	1,62
1,21	—	57	7	64	—	70	9	79	21,40	3,51	1,23	3,36	0,89
1,22	1	18	10	29	1	24	14	39	0,77	3,112	2,403	3,842	0,111
1,31	1	26	8	35	2	50	15	67	3,53	3,076	4,748	5,112	0,117
2,06	1	30	12	43	2	45	18	65	0,37	3,506	4,782	4,399	0,120

Die vorstehende Tabelle enthält den Teilungskoeffizienten und die wichtigsten, denselben beeinflussenden Faktoren, wie Silicierungsstufe, und relativen *BaO-*, *CaO-*, und *MnO*-Gehalt der Schlacke und *C-*, *Si-*, *Mn-* und *P*-Gehalt des Roheisens.

Die Daten der vorstehenden Tabelle sind nach steigenden Silicierungsgraden (Sauerstoffverhältnis) geordnet. Wie schon erwähnt, hängt die Verteilung des Schwefels zwischen Schlacke und Roheisen sowohl von der Zusammensetzung der Schlacke, als von jener des Roheisens ab, und wir wollen nun, um diese Einflüsse zu studieren, der Reihe nach die Zusammensetzung von Schlacke und Roheisen in Betracht ziehen.

Fassen wir zunächst die Zusammensetzung der Schlacke ins Auge, so sehen wir, dass im allgemeinen der Verteilungskoeffizient mit der Basicität der Schlacke wächst, d. h. dass die Schlacken im allgemeinen einen um so grösseren Anteil des vorhandenen Schwefels aufnehmen, je basischer sie sind. Ebenso scheint wachsender Gehalt der Schlacke an *BaO*, *CaO* und *MnO* in diesem Sinne zu wirken.

$\frac{s}{b}$	$BaO + CaO + MnO$	Teilungskoeffizient	C	Si	Mn
0,74	62 (85)	178,0	4,00	2.50	2,00
0,83	45 (63)	20,53	3,793	0,322	2,534

Auch sonst entsprechen die höchsten Gehalte der Schlacken an ($BaO + CaO + MnO$) durchaus den grössten Werten der Teilungskoeffizienten. Ob höhere Thonerdegehalte den Wert der Teilungskoeffizienten herabdrücken, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Die folgenden Beispiele scheinen allerdings dafür zu sprechen:

$\frac{s}{b}$	Al_2O_3	$BaO + CaO + MnO$	Teilungskoeffizient	C	Si	Mn
0,96	40	52 (86)	2,92	1,92	0,23	0,77
1,01	41	48 (82)	1,63	1,75	0,27	0,58
1,17	42	43 (75)	0,80	1,57	0,40	0,44

Doch sind hier die Unterschiede im Thonerdegehalte ziemlich klein, und es machen sich andere Umstände (abnehmender Gehalt des Roheisens an Kohlenstoff und Mangan)[1]) geltend und das folgende Beispiel:

$\frac{s}{b}$	Al_2O_3	$BaO + CaO + MnO$	Teilungskoeffizient	C	Si	Mn
1,31	48	34 (65)	3,53	3,076	4,748	5,112

1) Siehe unten.

zeigt trotz eines noch höheren Thonerdegehaltes und trotz eines höheren Wertes von $\frac{s}{b}$ einen grösseren Teilungskoeffizienten als die vorigen und die beiden in der Tabelle benachbarten Beispiele.

Studieren wir nun den Einfluss, welchen die Zusammensetzung des Roheisens auf diese Verhältnisse ausübt, so fällt uns zunächst in die Augen, dass die besonders niederen Werte der Teilungskoeffizienten (solange die Schlacke nicht zu sauer ist) sehr niederen Kohlenstoff- und Mangangehalten des Roheisens entsprechen: [1])

$\frac{s}{b}$	$BaO + CaO + MnO$	Teilungs-koeffizient	C	Si	Mn
0,96	52 (86)	2,92	1,92	0,23	0,77
1,01	48 (82)	1,63	1,75	0,27	0,58
1,17	43 (75)	0,80	1,57	0,40	0,44

während umgekehrt wieder hohen Kohlenstoff- und Mangangehalten des Roheisens (bei nahezu gleicher Silicierungsstufe und gleichem $BaO + CaO + MnO$-Gehalte der Schlacken) auch hohe Werte der Teilungskoeffizienten zukommen:

$\frac{s}{b}$	$BaO + CaO + MnO$	Teilungs-koeffizient	C	Si	Mn
0,83	45 (68)	20,53	3,793	0,322	2,221
0,88	46 (61)	28,38	3,916	0,414	2,534
0,92	48 (64)	37,21	4,120	0,920	2,874
1,13	44 (56)	34,44	3,692	1,800	2,650

oder die folgenden, noch auffallenderen Beispiele:

$\frac{s}{b}$	$BaO + CaO + MnO$	Teilungs-koeffizient	C	Si	Mn
0,83	71 (96)	195,0	4,500	2,463	2,042
0,84	70 (94)	∞	5,800	0,503	7,252
0,87	72 (96)	∞	5,100	1,127	4,213
0,91	70 (90)	∞	4,000	1,121	2,988

Freilich geben jene Beispiele, welche sich auf sauere Schlacken beziehen, trotz hohem Kohlenstoff- und Mangangehalt des Roheisens kleine Werte der Teilungskoeffizienten:

$\frac{s}{b}$	$BaO + CaO + MnO$	Teilungs-koeffizient	C	Si	Mn
1,22	28 (38)	0,77	3,112	2,403	3,842
1,31	34 (65)	3,53	3,076	4,748	5,112
2,06	42 (63)	0,37	3,506	3,732	4,399

1) Die betreffenden Analysen beziehen sich auf Minette-Roheisen und sind von Wolters mitgeteilt.

Diese Erscheinung kann jedoch durch ein Überwiegen des Einflusses des Silicierungsgrades der Schlacken, wie durch den relativ niederen $BaO + CaO + MnO$-Gehalt derselben erklärt werden, und thatsächlich zeigt sich auch hier, wenigstens im zweiten Beispiele, der Einfluss eines aussergewöhnlich hohen Mangangehaltes im Roheisen deutlich durch eine nicht unbeträchtliche Vergrösserung der Teilungskoeffizienten.

Welchen Einfluss der Mangangehalt des Roheisens allein auf diese Verhältnisse ausübt, zeigen folgende Beispiele:

$\frac{s}{b}$	$BaO + CaO + MnO$	Teilungs-koeffizient	C	Si	Mn
0,83	45 (63)	20,53	3,793	0,322	2,221
0,84	44 (58)	13,00	3,610	0,114	1,225
1,13	44 (56)	34,44	3,692	1,800	2,650

Bei den ersten beiden derselben ist der Silicierungsgrad der Schlacke, bei allen dreien der $BaO + CaO + MnO$-Gehalt derselben und der Kohlenstoffgehalt des Roheisens fast gleich und dem wachsenden Mangangehalte des Roheisens entspricht durchaus auch ein steigender Wert des Teilungskoeffizienten. Beim dritten Beispiele ist allerdings auch der Siliciumgehalt des Roheisens ein relativ hoher.

In gleicher Weise zeigen die folgenden Beispiele den ausschliesslichen Einfluss des Kohlenstoffgehaltes:

$\frac{s}{b}$	$BaO + CaO + MnO$	Teilungs-koeffizient	C	Si	Mn
0,85	58 (84)	33,16	4,021	0,85	0,791
0,96	52 (86)	2,92	1,92	0,23	0,77

in welchen bei nahezu gleichem $BaO + CaO + MnO$-Gehalt der Schlacke und gleichem Mangangehalte des Roheisens der Teilungskoeffizient mit dem Kohlenstoffgehalte des Roheisens abnimmt.

Über den Einfluss des Siliciumgehaltes des Roheisens auf den Wert der Teilungskoeffizienten lassen sich aus den vorstehenden Daten keine Schlüsse ziehen. Der Einfluss des Phosphorgehaltes im Roheisen wird später besprochen werden.

Aus vorstehendem ergeben sich folgende, für die Praxis nicht unwichtige Schlussfolgerungen:

1. Die Verteilung des Schwefels zwischen den beiden flüssigen Phasen: Schlacke und Roheisen hängt von der Zusammensetzung beider Phasen ab.

2. Das Verhältnis zwischen dem Schwefelgehalt der Schlacke und dem des Roheisens (der Teilungskoeffizient) dürfte bei gleicher Zusammensetzung beider Phasen und bei gleicher Temperatur konstant sein.

3. Hieraus folgt, dass die absolut vollständige Entfernung des Schwefels aus dem Roheisen nicht möglich ist; annähernd lässt sich derselbe durch eine passende Wahl der Schlacken- und namentlich der Roheisen-Zusammensetzung jedoch entfernen. Es ist dies der zweite eklatante Fall im Eisenhüttenwesen, dass theoretische Betrachtungen zu einem Grenzwerte führten, der in der Praxis auf keine Weise überschritten werden kann. Der erste Fall war der von H. Le Chatelier auf rein theoretischem Wege erbrachte Nachweis, dass Vergrösserung der Hochofendimensionen über eine gewisse Grenze hinaus zu keiner weiteren Brennstoffersparnis führt.

4. Die Schlacke kann um so mehr Schwefel aufnehmen, je basischer dieselbe ist, und je mehr $BaO + CaO + MnO$ sie enthält.

5. Die Aufnahmefähigkeit des Roheisens für Schwefel wird um so kleiner, je mehr Kohlenstoff und Mangan dasselbe enthält. Bei sehr hohen Mangan- (und Kohlenstoff-) Gehalten (Ferromangan) wird sie fast gleich Null.

6. Bei zu saueren Schlacken (etwa $\frac{s}{b} > 1{,}2$) ist die Wirksamkeit eines erhöhten Mangan- und Kohlenstoffgehaltes im Roheisen ziemlich klein, während ein hoher $BaO + CaO + MnO$-Gehalt der Schlacken noch über diese Grenze hinaus ziemlich wirksam zu sein scheint.

7. Bei sehr basischen Schlacken hingegen scheint der Einfluss eines hohen Kohlenstoff- und Mangangehaltes im Roheisen grösser zu sein als jener eines hohen $BaO + CaO + MnO$-Gehaltes der Schlacke.

b) Metall und Schlacke beim Siemens-Martin-Prozess.

Die beim Hochofenprozess gemachten Erfahrungen lassen es wünschenswert erscheinen, diese Verhältnisse auch für den Siemens-Martin-Prozess zu studieren. Wir legen diesen Untersuchungen die folgenden Daten zu Grunde:

Martinstahl-Analysen

Nr.	C %	Si %	Mn %	P %	S %
1	0,122	0,011	0,190	0,049	0,041
2	0,132	0,013	0,418	0,025	0,074
3	0,108	0,011	0,188	0,059	0,030
4	0,098	0,011	0,187	0,024	0,068
5	0,116	0,013	0,392	0,046	0,025
6	0,164	0,029	0,215	0,037	0,030
7	0,113	0,010	0,178	0,057	0,070
8	0,132	0,014	0,484	0,051	0,125
9	0,120	0,016	0,578	0,054	0,120
10	0,315	0,030	0,294	0,041	0,022
11	0,112	0,026	0,237	0,041	0,040
12	0,120	0,015	0,460	0,053	0,095
13	0,140	0,012	0,189	0,055	0,075
14	0,110	0,014	0,212	0,041	0,125
15	0,118	0,014	0,472	0,072	0,100
16	0,108	0,011	0,212	0,042	0,080
17	0,107	0,009	0,224	0,041	0,085
18	0,120	0,013	0,201	0,037	0,080

Schlacken-Analysen.

Nr.	SiO_2 %	Al_2O_3 %	CaO %	MgO %	FeO %	MnO %	P_2O_5 %	S %
1	14,10	3,02	17,05	13,30	28,73	22,84	0,939	0,192
2	15,33	2,29	24,23	12,69	24,07	19,45	1,452	0,161
3	15,31	2,16	17,43	12,94	27,12	23,32	0,955	0,161
4	15,35	3,35	16,39	10,25	35,01	18,02	1,070	0,195
5	15,48	3,03	16,18	9,44	27,02	26,90	0,955	0,211
6	19,40	3,96	18,86	11,61	21,01	24,26	1,008	0,183
7	18,34	2,76	11,84	9,68	29,19	26,90	0,584	0,262
8	20,89	3,71	17,81	14,79	17,64	24,45	0,524	0,181
9	21,12	3,48	17,42	14,65	17,89	24,71	0,554	0,242
10	20,19	3,56	19,75	12,43	16,74	26,32	1,019	0,241
11	20,04	3,25	18,76	12,37	19,47	24,13	0,836	0,143
12	21,48	3,60	17,31	14,31	17,72	24,71	0,474	0,263
13	20,37	2,87	12,71	11,89	21,50	29,36	0,673	0,253
14	21,78	3,21	18,23	13,72	19,29	22,98	0,570	0,217
15	22,05	3,65	17,96	13,70	18,22	24,85	0,552	0,265
16	22,40	3,51	17,88	11,65	19,64	23,45	0,623	0,233
17	22,48	3,57	17,70	12,71	19,88	22,73	0,568	0,288
18	22,89	3,92	17,51	11,76	19,68	22,98	0,612	0,235

Den Sauerstoffgehalt dieser Schlacken geben die folgenden Tabellen:

Sauerstoffgehalt der Schlacken.

Nr.	Silicierungsstufe $\frac{s}{b}$	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO
1	0,34	7,51	1,42	4,87	5,32	5,08	5,15
2	0,36	8,17	1,08	6,92	5,08	5,35	4,38
3	0,36	8,16	1,02	4,98	5,18	6,03	5,26
4	0,37	8,18	1,57	4,68	4,10	7,78	4,06
5	0,38	8,24	1,42	4,62	3,78	5,98	6,06
6	0,45	10,33	1,86	5,39	4,64	4,65	5,47
7	0,45	9,77	1,90	3,38	3,87	6,48	6,06
8	0,47	11,13	1,74	5,09	5,92	5,44	5,51
9	0,48	11,25	1,64	4,98	5,86	5,49	5,57
10	0,49	10,76	1,67	5,64	4,97	3,72	5,93
11	0,50	10,72	1,53	5,36	4,95	4,33	5,47
12	0,52	11,44	1,69	4,95	5,72	3,94	5,57
13	0,52	10,85	1,35	3,39	4,76	4,78	6,68
14	0,53	11,60	1,50	5,24	5,49	4,29	5,18
15	0,54	11,75	1,72	5,13	5,48	4,05	5,60
16	0,54	11,32	1,65	5,11	4,66	4,36	5,28
17	0,56	11,98	1,68	5,06	5,08	4,42	5,12
18	0,58	12,19	1,84	5,00	4,70	4,37	5,18

Nr.	Sauerstoffgehalt der Basen in Prozenten								
	des Gesamt-Basensauerstoffes					des Sauerstoffes der RO-Basen			
	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	CaO	MgO	FeO	MnO
1	7	22	24	23	24	24	26	25	25
2	5	30	22	24	19	32	24	24	20
3	5	22	23	27	23	23	24	28	25
4	7	21	19	35	18	23	20	38	19
5	7	21	17	27	28	23	18	29	30
6	8	24	21	21	26	27	23	23	27
7	8	16	18	30	28	17	20	33	30
8	7	21	25	23	23	23	27	25	25
9	7	21	25	23	24	23	27	25	25
10	7	26	23	17	27	28	25	18	29
11	7	25	23	20	25	27	25	21	27
12	8	23	26	18	25	25	28	20	27
13	6	16	23	23	32	17	24	25	34
14	7	24	25	20	24	26	27	21	26
15	8	23	25	18	26	25	27	20	28
16	8	24	22	21	25	26	24	23	27
17	8	24	24	21	23	26	26	22	26
18	9	24	22	21	24	26	24	23	27

Zusammenstellung.

Silicierungsstufe $\frac{s}{b}$	Auf 100 Teile Gesamt-Basensauerstoff entfallen Teile Sauerstoff in			Auf 100 Teile *RO*-Basensauerstoff entfallen Teile Sauerstoff in			Teilungskoeffizient $\frac{S_{\text{Schlacke}}}{S_{\text{Metall}}}$	Stahlzusammensetzung			
	CaO	*MnO*	*CaO* + *MnO*	*CaO*	*MnO*	*CaO* + *MnO*		*C* %	*Si* %	*Mn* %	*P* %
0,34	22	24	46	24	25	49	4,68	0,122	0,011	0,190	0,041
0,36	30	19	49	32	20	52	2,18	0,132	0,013	0,418	0,025
0,36	22	23	45	23	25	48	5,87	0,108	0,011	0,188	0,059
0,37	21	18	39	23	19	42	2,87	0,098	0,011	0,187	0,024
0,38	21	28	49	23	30	53	8,04	0,116	0,013	0,392	0,046
0,45	24	26	50	27	27	54	6,10	0,164	0,029	0,215	0,037
0,45	16	28	44	17	30	47	3,74	0,113	0,010	0,178	0,057
0,47	21	23	44	23	25	48	1,45	0,132	0,014	0,484	0,051
0,48	21	24	45	23	25	48	2,02	0,120	0,016	0,578	0,054
0,49	26	27	53	28	29	57	10,96	0,315	0,030	0,294	0,041
0,50	25	25	50	27	27	54	3,58	0,112	0,026	0,237	0,041
0,52	23	25	48	25	27	52	2,77	0,120	0,015	0,468	0,053
0,52	16	32	48	17	34	51	3,37	0,140	0,012	0,189	0,055
0,53	24	24	48	26	26	52	1,74	0,110	0,014	0,212	0,041
0,54	23	26	49	25	28	53	2,65	0,118	0,014	0,472	0,042
0,54	24	25	49	26	27	53	2,91	0,108	0,011	0,212	0,042
0,56	24	23	47	26	26	52	3,39	0,107	0,009	0,224	0,041
0,58	24	24	48	26	27	53	2,94	0,120	0,013	0,201	0,037

Die vorstehende Tabelle enthält den Teilungskoeffizienten und die wichtigsten, denselben beeinflussenden Faktoren, wie Silicierungsstufe und relativen CaO- und MnO-Gehalt der Schlacken, und C-, Si-, Mn- und P-Gehalt des Stahles.

Vergleicht man die vorstehenden Daten mit jenen, welche früher über die Schwefelverteilung zwischen Hochofenschlacken und Roheisen mitgeteilt wurden, so fallen uns zunächst die ausserordentlich niederen Werte der Teilungskoeffizienten beim Martinprozesse auf, die — da die Martinschlacken noch basischer sind als die Hochofenschlacken — wohl mindestens teilweise aus dem niederen Kohlenstoff- und Mangangehalte des Martinmetalles und dem niederen $CaO + MnO$-Gehalte der Schlacke erklärt werden können. Teilweise kann aber auch die höhere Temperatur im Martinofen hierbei mitwirken, indem die Löslichkeit des Schwefels (bezw. der Monosulfide) im Metall mit steigender Temperatur wahrscheinlich rascher zunimmt als jene in der Schlacke. Ein Vergleich dieser beiden Zusammenstellungen zeigt übrigens, dass der Einfluss der Temperatur auf den Teilungskoeffizienten im allgemeinen kein zu bedeutender sein kann.

Der höchste Wert des Teilungskoeffizienten fällt mit dem höchsten Kohlenstoffgehalte des Stahles und mit dem höchsten $CaO + MnO$-Gehalte der Schlacke zusammen, und es werden also auch hier die früher entwickelten Schlussfolgerungen bestätigt. Die Regelmässigkeit kommt jedoch hier weniger zum Ausdrucke, weil sich ein grosser Teil der angeführten Analysen auf Untersuchungsreihen bezieht, die von verschiedenen Martinchargen in den aufeinanderfolgenden Stadien des Prozesses durchgeführt wurden, wobei das Gleichgewicht zwischen Metall und Schlacke wohl kaum erreicht worden sein dürfte. Überdies erleidet dieses Gleichgewicht infolge des fortschreitenden Frischprozesses andauernd eine Störung.

c) Thomas-Prozess.

Um nun auch die Verteilung des Schwefels beim Thomas-Prozesse zu studieren, wollen wir die folgenden Angaben in Betracht ziehen:

Analysen von Thomas-Metall

Nr.	*C* %	*Si* %	*Mn* %	*Cu* %	*P* %	*S* %
1	0,07	—	0,28	—	0,090	0,038
2	0,018	Spur	0,14	—	0,109	0,041
3	0,24	„	0,46	0,08	0,02	0,09
4	0,12	„	0,07	Spur	0,04	0,18
5	0,09	„	0,12	„	0,04	0,16
6	0,15	„	0,19	„	0,48	0,37
7	0,10	„	0,17	„	0,07	0,20
8	0,20	0,003	0,31	0,06	0,067	0,15
9	0,16	Spur	0,25	Spur	1,18	0,33
10	0,14	„	0,11	„	0,93	0,37
11	2,72	„	0,43	„	1,32	0,26
12	2,48	„	0,42	„	1,29	0,27
13	0,24	„	0,36	0,04	0,03	0,12
14	0,13	„	0,09	Spur	0,20	0,31
15	0,70	„	0,30	„	1,22	0,29
16	2,21	„	0,25	„	1,17	0,34
17	0,045	—	0,40	—	0,886	0,070
18	2,86	Spur	0,29	Spur	1,48	0,27
19	1,30	„	0,23	„	1,10	0,35

Thomas-Schlackenanalysen

Nr.	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	FeO %	MnO %	CaS %	P_2O_5 %	P %	S %
1	4,42	3,06	5,66	41,73	3,02	19,46	4,29	—	18,25	7,97	0,11
2	5,90	4,06	3,66	44,16	2,46	13,64	4,34	—	21,16	9,24	0,10
3	9,72	2,21	3,81	49,75	6,42	8,58	5,93	2,26	10,88	4,75	1,00
4	10,87	1,73	3,52	49,35	5,22	11,58	2,54	2,27	13,69	5,98	1,01
5	9,85	1,68	4,94	49,55	5,08	12,27	2,07	1,98	12,80	5,59	0,88
6	11,32	0,39	0,57	63,32	4,37	4,45	1,96	0,83	12,41	5,42	0,37
7	10,90	1,83	2,95	51,01	5,29	11,21	2,15	1,65	13,68	5,97	0,73
8	11,40	2,35	3,20	51,00	4,74	8,20	3,50	3,15	12,00	5,24	1,40
9	14,85	0,49	2,54	64,00	3,66	5,42	2,08	0,92	5,55	2,42	0,41
10	16,03	2,34	2,00	61,74	4,96	4,13	3,12	0,63	5,88	2,57	0,28
11	18,47	0,42	0,80	67,81	4,94	4,21	1,91	0,97	1,09	0,47	0,21
12	18,05	0,38	0,60	68,02	4,37	3,69	2,80	0,63	1,81	0,79	0,28
13	12,25	2,31	1,61	48,38	5,60	9,42	5,32	2,34	12,68	5,54	1,04
14	12,80	2,00	2,57	53,77	4,90	5,97	2,68	1,35	14,34	6,44	0,60
15	21,25	0,72	1,81	61,82	4,64	2,90	2,98	0,90	3,46	1,51	0,40
16	22,69	3,07	0,50	57,07	5,85	4,84	3,93	1,00	2,22	0,97	0,44
17	6,14	1,67	4,51	45,49	2,21	5,19	4,80	—	29,93	13,07	0,06
18	26,83	3,09	0,14	52,33	5,11	4,21	3,62	1,71	2,81	1,14	0,76
19	23,25	3,00	1,62	46,00	4,73	6,77	5,50	0,78	7,74	3,37	0,35

				Sauerstoff in den Schlacken					
Nr.	Silicierungsstufe $\frac{s}{b}$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	P_2O_5
1	0,14	2,35	1,44	1,70	11,49	1,20	4,31	0,97	10,28
2	0,28	3,14	1,91	1,10	12,62	0,98	3,03	0,98	11,92
3	0,30	5,18	1,04	1,14	14,21	2,57	1,91	1,34	6,13
4	0,32	5,79	0,81	1,06	14,10	2,09	2,57	0,57	3,73
5	0,33	5,25	0,79	1,68	14,16	2,03	2,73	0,47	7,21
6	0,38	6,03	0,19	0,17	18,09	1,75	0,99	0,44	6,99
7	0,38	5,81	0,86	0,85	14,57	2,12	2,49	0,48	7,71
8	0,39	6,07	1,10	0,96	14,57	1,89	1,82	0,79	6,76
9	0,40	7,91	0,23	0,76	18,29	1,46	1,20	0,46	3,13
10	0,42	8,54	1,10	0,60	17,64	1,98	0,92	0,70	3,31
11	0,43	9,83	0,20	0,24	19,37	1,98	0,94	0,43	0,62
12	0,43	9,62	0,18	0,18	19,43	1,75	0,82	0,63	1,02
13	0,43	6,53	1,09	0,48	13,82	2,24	2,09	1,20	7,14
14	0,46	6,82	0,94	0,77	15,36	1,96	1,33	0,64	7,90
15	0,56	11,32	0,34	0,54	17,66	1,86	0,64	0.67	1,95
16	0,57	12,09	1,45	0,15	16,31	2,34	1,08	0,89	1,25
17	0,67	3,27	0,78	1,35	13,00	0,88	1,15	1,19	16,86
18	0,75	14,23	1,45	0,04	14,95	2,04	0,94	0,82	1,67
19	0,77	12,39	1,41	0,48	13,14	1,89	1,51	1,24	4,37

			Sauerstoff der Basen in Prozenten des Gesamt-Basensauerstoffes				
Nr.	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	Basensauerstoff in $Ca_4P_2O_9$
1	7	8	16	6	20	4	9
2	9	5	15	5	15	5	46
3	4	5	42	12	9	6	22
4	4	5	52	10	12	3	14
5	4	8	38	9	12	2	27
6	1	—	58	8	5	2	26
7	4	4	39	10	12	2	29
8	5	5	43	9	9	4	25
9	1	3	71	7	5	2	11
10	5	3	65	9	4	3	11
11	1	1	81	9	4	2	2
12	1	1	80	7	4	3	4
13	5	2	39	11	10	6	7
14	4	4	43	9	6	3	31
15	2	2	74	9	3	3	7
16	7	1	69	10	5	4	4
17	4	7	—	5	6	4	74
18	7	—	67	10	5	4	7
19	7	2	49	10	8	6	2

Zusammenstellung, geordnet nach dem Gesamt-Sauerstoffverhältnis:

Gesamt-Sauerstoff-verhältnis $\frac{s}{b}$	Sauerstoff-verhältnis des Silikates $\frac{s_1}{b_1}$	Sauerstoff in Prozenten des Basensauerstoffes im Silikat CaO	Silikat MnO	Silikat $CaO + MnO$	CaO des Phosphates	Teilungs-koeffizient $\frac{S_{Schlacke}}{S_{Metalle}}$	Zusammensetzung des Thomasmetalles in Prozenten C	Si	Mn	P
0,45	0,32	52	3	55	14	5,61	0,12	Spur	0,07	0,04
0,45	0,43	81	2	83	2	0,81	2,72	"	0,43	1,32
0,46	0,43	80	3	83	4	1,04	2,48	"	0,42	1,29
0,49	0,40	71	2	73	11	1,24	0,16	"	0,25	1,18
0,51	0,30	42	6	48	22	11,11	0,24	"	0,46	0,02
0,52	0,42	81	4	85	11	0,76	0,14	"	0,11	0,93
0,57	0,33	38	2	40	27	5,56	0,09	"	0,12	0,04
0,60	0,14	16	4	20	9	2,89	0,07	—	0,28	0,090
0,60	0,38	58	2	60	26	1,00	0,15	Spur	0,19	0,48
0,60	0,57	69	4	73	4	1,29	2,21	"	0,25	1,17
0,61	0,39	67	6	73	25	9,33	0,20	0,003	0,31	0,067
0,61	0,56	74	3	77	7	1,38	0,70	Spur	0,30	1,22
0,63	0,38	39	2	41	29	3,65	0,10	"	0,17	0,07
0,65	0,43	39	6	45	27	8,67	0,24	"	0,36	0,03
0,69	0,77	49	6	55	2	1,00	1,30	"	0,23	1,10
0,70	0,46	43	3	46	31	1,94	0,13	"	0,09	0,20
0,73	0,28	15	5	20	46	2,44	0,018	—	0,14	0,109
0,78	0,75	67	4	71	7	2,82	2,86	Spur	0,29	1,48
1,09	0,67	—	4	4	74	0,86	0,045	—	0,40	0,886

Zusammenstellung, geordnet nach der Silicierungsstufe des Silikates.

Silicierungsstufe der Schlacke nach Abzug des Calciumphosphates	Sauerstoff in Prozenten des Basensauerstoffes im				Teilungskoeffizient	Zusammensetzung des Thomas-Metalles in Prozenten			
	Silikat			CaO des Phosphates					
$\frac{s_1}{b_1}$	CaO	MnO	CaO + MnO		$\frac{S\ \text{Schlacke}}{S\ \text{Metall}}$	C	Si	Mn	P
0,14	16	4	20	9	2,89	0,07	—	0,028	0,090
0,28	15	5	20	46	2,44	0,18	Spur	0,14	1,09
0,30	42	6	48	22	11,11	0,24	„	0,46	0,02
0,32	52	3	55	14	5,61	0,12	„	0,07	0,04
0,33	38	2	40	27	5,56	0,09	„	0,12	0,04
0,38	58	2	60	26	1,00	0,15	„	0,19	0,48
0,38	39	2	41	29	3,65	0,10	„	0,17	0,07
0,39	67	6	73	25	9,33	0.20	0,003	0,31	0,067
0,40	71	2	73	11	1,24	0,16	Spur	0,25	1,18
0,42	81	4	85	11	0,76	0,14	„	0,11	0,93
0,43	81	2	83	2	0,81	2,72	„	0,43	1,32
0,43	80	3	83	4	1,04	2,48	„	0,42	1,29
0,43	39	6	45	27	8,67	0,24	„	0,36	0,03
0,46	43	3	46	31	1,94	0,13	„	0,09	1,20
0,56	74	3	77	7	1,38	0,70	„	0,30	1,22
0,57	69	4	73	4	1,29	2,21	„	0,25	1,17
0,67	—	4	4	74	0,86	0,045	—	0,40	0,886
0,75	67	4	71	7	2,82	2,86	Spur	0,29	1,48
0,77	49	6	55	2	1,00	1,30	„	0,23	1,10

Die Betrachtung der Verteilung des Schwefels zwischen Schlacke und Metall beim Thomas-Prozesse führt zu neuen Er-

gebnissen, da wir bei diesen Schlacken oft auf einen sehr bedeutenden Phosphorsäuregehalt stossen. Dementsprechend sind die hierher gehörigen Daten in der Tabelle auf Seite 137 nach wachsendem Verhältnis des Gesamt-Säuresauerstoffes ($SiO_2 + P_2O_5$) zum Gesamt-Basensauerstoff geordnet.

In der vorstehenden Tabelle sind dieselben Daten nach der Silicierungsstufe des nach Abzug des Calciumphosphates $Ca_4P_2O_9$ verbleibenden Schlackenrestes geordnet.

Hier fällt uns zunächst auf, dass die kleinsten Werte der Teilungskoeffizienten mit den kleinsten Gehalten der Schlacke an $Ca_4P_2O_9$ zusammenfallen:

$\frac{s}{b}$	CaO-Sauerstoff im Phosphate	Teilungs-koeffizient	C	Si	Mn	P
0,45	2	0,81	2,72	Spur	0,42	1,32
0,69	2	1,00	1,30	„	0,23	1,10
0,46	4	1,04	2,48	„	0,42	1,29
0,60	4	1,29	2,21	„	0,25	1,17
0,61	7	1,38	0,70	„	0,30	1,22
0,78	7	2,82	2,86	„	0,29	1,48
0,60	9	2,89	0,07	—	0,28	0,090

Eine Ausnahme bildet nur:

$\frac{s}{b}$	CaO-Sauerstoff im Phosphate	Teilungs-koeffizient	C	Si	Mn	P
1,09	74	0,86	0,045	—	0,40	0,886

wo aber die Schlackenanalyse fehlerhaft zu sein scheint, da in derselben nicht einmal genug CaO vorhanden ist, um die Phosphorsäure zu binden.

Diese Beispiele zeigen aber ausserdem (mit einer einzigen Ausnahme) auch einen hohen Kohlenstoff- und Phosphorgehalt des Metalles. Nun wissen wir aber aus dem vorhergehenden, dass ein hoher Kohlenstoffgehalt auf eine Vergrösserung des Teilungskoeffizienten hinwirkt. Wenn also dessenungeachtet kleine Teilungskoeffizienten auftreten, so liegt die Vermutung nahe, dass ein hoher Phosphorgehalt des Metalles eine Verkleinerung der Teilungskoeffizienten bewirke.

Stellen wir nun die übrigen Beispiele, bei welchen der Kohlenstoffgehalt des Stahles durchaus niedrig ist, nach steigen-

dem Phosphorgehalte der Schlacken geordnet, zusammen, so finden wir:

$\frac{s}{b}$	*CaO*-Sauerstoff im Phosphate	Teilungs-koeffizient	*C*	*Si*	*Mn*	*P*
0,52	11	0,76	0,14	Spur	0,11	0,93
0,49	11	1,24	0,16	"	0,25	1,18
0,45	14	5,61	0,12	"	0,07	0,04
0,51	22	11,11	0,24	"	0,46	0,02
0,61	25	9,33	0,20	0,003	0,31	0,067
0,60	26	1,00	0,15	Spur	0,19	0,48
0,57	27	5,56	0,09	"	0,12	0,04
0,65	27	8,67	0,24	"	0,36	0,03
0,63	29	3,65	0,10	"	0,17	0,07
0,70	31	1,94	0,13	"	0,09	0,20
0,73	46	2,44	0,018	"	0,14	0,109
0,60	74	0,86	0,015	—	0,40	0,886

Auch hier sehen wir also, dass den hohen Phosphorgehalten des Metalles niedere Werte der Teilungskoeffizienten entsprechen, und umgekehrt. Diese Übereinstimmung wird ganz besonders auffallend, wenn wir die auf nahe gleiche Werte des Verhältnisses von $\frac{s}{b}$ (z. B. = 0,60) bezüglichen Daten zusammenstellen:

$\frac{s}{b}$	Teilungskoeffizient	P % (im Metall)
0,61	9,33	0,067
0,65	8,67	0,03
0,57	5,56	0,04
0,63	3,65	0,07
0,60	0,86	0,886

oder

$\frac{s}{b}$	Teilungskoeffizient	P % (im Metall)
0,65	8,67	0,03
0,73	2,44	0,109
0,70	1,94	0,20

Ordnen wir demnach unsere Beispiele nach wachsendem Phosphorgehalte des Metalles, so haben wir:

Gesamt-Sauerstoff-verhältnis $\frac{s}{b}$	Sauerstoff-verhältnis des Silikates $\frac{s_1}{b_1}$	Sauerstoff in Prozenten des Basensauerstoffes im: Silikat				Teilungs-koeffizient $\frac{S_{Schlacke}}{S_{Metall}}$	Zusammensetzung des Metalles in Prozenten			
		CaO	MnO	$CaO + MnO$	CaO des Phosphates		C	Si	Mn	P
0,51	0,30	42	6	48	22	11,11	0,24	Spur	0,46	0,02
0,65	0,43	39	6	45	27	8,67	0,24	„	0,36	0,03
0,57	0,33	38	2	40	27	5,56	0,09	„	0,12	0,04
0,45	0,32	52	3	55	14	5,61	0,12	„	0,07	0,04
0,61	0,39	57	6	73	25	9,33	0,20	0,003	0,31	0,067
0,63	0,38	39	2	71	29	3,65	0,10	Spur	0,17	0,07
0,60	0,14	16	4	20	9	2,89	0,07	—	0,28	0,090
0,73	0,28	15	5	20	46	2,44	0,018	—	0,14	0,109
0,70	0,46	43	3	46	31	1,94	0,13	Spur	0,09	0,20
0,60	0,38	58	2	60	26	1,00	0,15	„	0,19	0,48
1,09	0,67	—	4	4	74	0,86	0,045	—	0,40	0,886
0,52	0,42	81	4	85	11	0,76	0,14	Spur	0,11	0,93
0,69	0,77	49	6	55	2	1,00	1,30	„	0,23	1,10
0,60	0,57	69	4	73	4	1,29	2,21	„	0,25	1,17
0,49	0,40	71	2	73	11	1,24	0,16	„	0,25	1,18
0,61	0,56	74	3	77	7	1,38	0,70	„	0,30	1,22
0,46	0,43	80	3	83	4	1,04	2,48	„	0,42	1,29
0,45	0,43	81	2	83	2	0,81	2,72	„	0,43	1,32
0,78	0,75	67	4	71	7	2,82	2,86	„	0,29	1,48

Diese Zahlen scheinen auf einen überwiegenden Einfluss des Phosphorgehaltes im Metall hinzudeuten. Nächst dem Phosphorgehalte macht sich noch der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes im Metallbade ziemlich bemerkbar. Leichte Abweichungen können auf nicht völlig erreichtes Gleichgewicht und ähnliches zurückgeführt werden.

Noch deutlicher scheint der Einfluss, den der Phosphorgehalt des Metalles auf den Teilungskoeffizienten des Schwefels ausübt, aus der folgenden Zusammenstellung hervorzugehen, in welcher jede einzelne Gruppe sich auf Schlacken bezieht, deren nach Abzug des Phosphates berechnetes Sauerstoffverhältnis annähernd gleich ist.

$\frac{s_1}{b_1}$	Teilungs-koeffizient	C	P
0,30	11,11	0,24	0,02
0,32	5,61	0,12	0,04
0,33	5,56	0,09	0,04
0,14	2,89	0,07	0,090
0,28	2,44	0,018	0,109
0,39	9,33	0,20	0,067
0,38	3,65	0,10	0,07
0,38	1,00	0,15	1,18
0,43	8,67	0,24	0,03
0,46	1,94	0,13	0,20
0,42	0,76	0,14	0,93
0,40	1,24	0,16	1,18
0,43	1,04 [1])	2,48	1,29
0,43	0,81 [1])	2,72	1,32
0,57	1,29	2,21	1,17
0,56	1,38	0,70	1,22
0,67	0,86 [1])	0,045	0,886
0,77	1,00 [1])	1,30	1,10
0,75	2,82 [1])	2,86	1,48

Hieraus erklärt sich, warum beim Thomasprozesse der Schwefelgehalt des Metalles erst dann abnehmen kann, wenn der Phosphorgehalt schon beträchtlich gesunken ist, wie unter anderem das folgende, einer Thomascharge von Peine entnommene Beispiel zeigt.

Blasezeit in Minuten	C	Si	Mn	P	S
3	3,163	0,007	1,19	2,982	0,052
4	1,983	—	0,40	2,525	0,065
7	0,755	—	0,40	2,012	0,077
9	0,046	—	0,40	0,465	0,050
10	0,045	—	0,40	0,886	0,070
11	0,018	—	0,32	0,206	0,048
$12^1/_2$	0,018	—	0,14	0,109	0,041
$13^1/_4$	0,018	—	0,11	0,090	0,046
nach Manganzusatz	0,07	—	0,28	0,090	0,038

1) Hier macht sich der wachsende Kohlenstoffgehalt des Metalles bemerklich.

Noch besser lassen sich diese Verhältnisse aber aus dem folgenden Beispiele (Thomascharge von Hoerde) erkennen, da hier auch der Teilungskoeffizient angeführt werden konnte.

Blasezeit in Minuten und Sekunden		Zusammensetzung des Metalles in Prozenten				*S*-Gehalt der Schlacke in Proz.	Teilungskoeffizient $\frac{S \text{ Schlacke}}{S \text{ Metall}}$	Silicierungsgrad
		C	*Mn*	*P*	*S*			
Min.	Sek.							
—	—	2,82	0,52	1,28	0,29	—	—	—
2	—	2,72	0,43	1,32	0,26	0,21	0,81	0,43
4	—	2,48	0,42	1,29	0,27	0,28	1,04	0,43
6	—	1,70	—	1,25	—	0,34	—	—
8	—	0,70	0,30	1,22	0,29	0,40	1,38	0,56
9	45	0,16	0,25	1,18	0,33	0,41	1,24	0,40
10	45	0,15	0,19	0,48	0,37	0,37	1,00	0,38
11	45	0,10	0,17	0,07	0,20	0,73	3,65	0,38
11	55	0,09	0,12	0,04	0,16	0,88	5,50	0,33
fertiger	Stahl	0,24	0,46	0,02	0,09	1,00	11,11	0,30

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass der Schwefelgehalt des Roheisens während des Blasens solange beständig zunimmt, bis der Phosphorgehalt desselben unter 0,1 % gefallen ist. Der Teilungskoeffizient hingegen wächst solange, bis der Kohlenstoffgehalt unter 0,2 % gefallen ist; verringert sich dann bis zu dem früher erwähnten Phosphorgehalte, und steigt dann neuerdings rapid.

Das anfängliche Wachsen des Teilungskoeffizienten entspricht genau dem Saurerwerden der Schlacke. Sobald die Schlacke (nach 9 Minuten 45 Sekunden Blasezeit) anfängt immer mehr und mehr basisch zu werden, wächst der Schwefelgehalt des Roheisens, während der Teilungskoeffizient und der Schwefelgehalt der Schlacke abnehmen, bis (nach 11 Minuten 45 Sekunden Blasezeit), sobald der Phosphorgehalt des Roheisens 0,07 % nicht mehr übersteigt, die entgegengesetzte Bewegung aller dieser Werte eintritt.

Der hier so auffallende Einfluss eines hohen Phosphorgehaltes im Metalle lässt sich übrigens schon bei den früher angeführten Hochofenbeispielen erkennen, wenn er auch dort durch den meist stark überwiegenden Einfluss des hohen Kohlenstoff- und Mangangehaltes erheblich abgeschwächt ist.

Anhangsweise mögen noch einige Beispiele über die Verteilung des Schwefels zwischen Schlacken und Steinen besprochen werden, die deshalb von einigem Interesse sein dürften, weil der Schwefelgehalt der Steine ein sehr hoher ist. Diese Beispiele sind J. H. L. Vogts „Mineralbildung in Schmelzmassen" entnommen.

Steine						
Kupfer . . .	38 %		29 %	—	15,8 %	16,6 %
Schwefel . . .	36 „		25 „	24 bis 25 %	21,96 „	23,5 „
	Rohschlacke von Mansfeld		Kupferrohschlacke von Vignäs	Konzentrationsschlacke von Kongsberg	Kupferstein-Schlacke nach Arnold	
SiO_2	50,00	48,22	48,32	32,34	29,90	30,05
Al_2O_3 . . .	15,67	16,35	3,68	6 bis 9	2,15	2,06
Fe_2O_3 . . .	—	—	0,22	0,20	3,00	3,71
CaO	20,29	19,29	10,06	6 bis 8	0,40	0,37
MgO	4,37	3,23	1,23	1 bis 3	0,46	0,45
FeO . . .	8,73	10,75	30,35	43 bis 45	53,30	54,62
CuO	0,67	0,75	—	—	0,16	0,22
ZnO	1,01	1,26	—	0,5 bis 1,0	1,15	1,75
Cu	—	—	0,29	—	—	—
CaS	—	—	1,41	—	—	—
Ag	—	—	—	0,038 bis 0,046	—	—
MnO	—	—	—	—	0,32	0,37
P	—	—	—	—	0,12	0,20
As_2O_3 . . .	—	—	—	—	Spur	Spur
S	9,29	0,25	0,46 [1])	0,62 [1])	3,17 [1])	2,24 [1])
Sauerstoff in SiO_2 . . .	26,67	25,72	25,74	17,58	15,93	16,03
Sauerstoff in Al_2O_3 . .	7,30	7,62	1,73	3,53	1,00	0,96
Sauerstoff in Fe_2O_3 . .	—	—	0,07	0,06	0,90	1,11
Sauerstoff in CaO . . .	5,80	5,51	3,45	2,00	0,11	0,11
Sauerstoff in MgO . . .	1,75	1,29	0,49	2,80	0,18	0,18
Sauerstoff in FeO . . .	1,94	2,37	6,74	9,78	11,84	12,14
Sauerstoff in MnO . . .	—	—	—	—	0,07	0,08
Sauerstoff in Cu_2O u. s. w.	0,29	0,33	—	—	—	—
Sauerstoff in ZnO . . .			—	0,15	0,27	0,39
$\frac{s}{b}$	1,56	1,50	2,06	1,08	1,11	1,07
Teilungskoeffizient $\frac{S \text{ Schlacke}}{S \text{ Eisen}}$	$\frac{1}{89,4}$	$\frac{1}{104,0}$	$\frac{1}{416,67}$	$\frac{1}{39,5}$	$\frac{1}{6,93}$	$\frac{1}{10,49}$

1) Durch Abzug der in den eingeschlossenen Steinkügelchen enthaltenen Schwefels reduziert.

Das Wichtigste aus dieser Tabelle ist in der folgenden übersichtlich zusammengestellt:

Silicierungsstufe der Schlacke	2,06	1,56	1,50	1,11	1,08	1,07
Sauerstoff in $CaO + FeO + MnO + ZnO$ in % des Gesamt-Basen-Sauerstoffes	81,00	57,00	52,00	83,00	73,00	85,00
Schwefelgehalt des Steines	25,00	26,00	26,00	21,96	24,50	23,50
(Reduzierter) Schwefelgehalt der Schlacke	0,06	0,29	0,25	3,17	0,62	2,24
Teilungskoeffizient $\frac{S_{\text{Schlacke}}}{S_{\text{Stein}}}$	$\frac{1}{416,67}$	$\frac{1}{89,4}$	$\frac{1}{104,0}$	$\frac{1}{6,93}$	$\frac{1}{39,5}$	$\frac{1}{10,49}$

Wie man sieht, wächst auch hier der Wert des Teilungskoeffizienten mit der Basizität der Schlacke, ist aber durchaus viel kleiner als zwischen Schlacke und Eisen. Grösserer Gehalt der Schlacke an $CaO + FeO + MnO + ZnO$ scheint den Wert des Teilungskoeffizienten gleichfalls zu erhöhen. Diese Andeutungen, welche zeigen, dass auch in diesem Falle dieselben Gesetze gültig zu sein scheinen, wurden deshalb erwähnt, weil auch bei Eisen ähnliche, an Steinbildung erinnernde Erscheinungen aufzutreten scheinen.

Ein Stein wird nämlich offenbar immer dann gebildet werden, wenn der Schwefelgehalt des Metalles im geschmolzenen Zustande ein so grosser ist, dass das beim Abkühlen sich stark vermindernde Lösungsvermögen von Metall sowohl als Schlacke nicht hinreicht, um die ganze vorhandene Sulfidmenge in Lösung zu erhalten. In diesem Falle wird sich die überschüssige Sulfidmenge als selbständige dritte Phase abscheiden, und diese Phase heisst Stein.

Es wird nur davon abhängen, ob die Abscheidung dieses Sulfidüberschusses im geschmolzenen Zustande von Eisen und Schlacke, oder erst beim Erstarren des Metalles erfolgt. In ersterem Falle wird es bei der geringen Menge, in welcher

diese überschüssigen Sulfide auftreten können, leicht möglich sein, dass diese Phase übersehen wird, und dies ist auch thatsächlich der Fall. Im zweiten Falle wird diese Sulfidausscheidung in Form von Seigerungen auftreten, die jedoch nicht selten noch mit Schlacken verunreinigt sein werden.[1])

Am besten werden diese Ausscheidungen dort beobachtet werden können, wo die Hauptmenge der Schlacke bereits entfernt ist, wie z. B. in den Pfannenschalen der Roheisenpfannen, und den Ausscheidungen an der Oberfläche von Stahlingots:

Ausscheidungen an der Oberfläche der Ingots	Von einem Ingot bei		Von einem anderen Ingot bei kommunizierendem Guss
	kommunizierendem	direktem	
	Guss		
SiO_2	5,18	3,80	5,44
FeO	23,52	35,62	27,59
Fe_2O_3	1,50	0,88	1,48
Al_2O_3	3,21	—	1,80
MnO	53,54	58,63	59,51
CaO	0,58	—	—
MgO	0,21	—	1,30
P_2O_5	0,060	0,037	0,043
S	0,647	0,447	0,816
Mn	1,110	0,768	1,402

Natürlich sind bei allen diesen der Praxis entstammenden Materialien Beimengungen von Schlacken oder Bruchstücken von feuerfesten Materialien aus der Form nie ausgeschlossen; letztere machen sich namentlich beim kommunizierenden Gusse bemerklich.[2])

---

1) Näheres siehe Grundzüge der Siderologie, 1. Teil, S. 286, 2. Teil, S. 96 und 3. Teil, Erstes Buch, Kapitel VII.

2) Hiervon sind natürlich die beim Erstarren des Ingots zuerst fest werdenden und an der Oberfläche schwimmenden metallischen Partien zu unterscheiden, deren Zusammensetzung aus folgender Analyse zu ersehen ist:

C	0,002
Si	0,029
Mn	0,227
P	0,027
S	0,032
Fe	99,358
	99,675

Wahrscheinlich ist übrigens auch diese Probe mit etwas Schlacke u. s. w. verunreinigt.

Aus den vorstehenden Beobachtungen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:[1])

1. Wenn bei hüttenmännischen Prozessen zwischen Schlacke und dem gleichzeitig auftretenden anderen Hüttenprodukte (Metall, Stein u. s. w.) Gleichgewicht eingetreten ist, so verteilt sich der Schwefel zwischen beiden in einem konstanten Verhältnisse (Teilungskoeffizient), dessen Wert von der Zusammensetzung beider in Rede stehenden Phasen und von der Temperatur abhängt.

2. Der Wert dieses Teilungskoeffizienten ($S_{Schlacke} : S_{(andere\ Phase)}$) steigt allgemein mit der Basizität der Schlacke.

3. Er steigt aber auch anscheinend mit der Menge an $CaO + MnO$ (vielleicht auch FeO und ZnO) in der Schlacke.

4. Bei Eisenlegierungen steigt der Wert des Teilungskoeffizienten, und zwar erheblich, mit wachsendem Gehalt an Kohlenstoff und Mangan und mit abnehmendem Gehalt an Phosphor.

5. Der Einfluss der Zusammensetzung der Eisenlegierungen auf den Teilungskoeffizienten nimmt mit der Basizität der Schlacke ab und zu.

6. Das Gleiche scheint auch von dem Einflusse eines höheren $CaO + MnO$-Gehaltes der Schlacken zu gelten.

7. Das unter 4 Gesagte erklärt sich durch die geringere Löslichkeit des Schwefelmangans im Eisen[2]) und wahrscheinlich auch aller Sulfide in carbidhaltigem Eisen, während diese Sulfide in reinem Eisen (und vielleicht auch in eisenphosphidhaltigem) relativ sehr gross sein dürfte.

8. Aus dem vorstehenden folgt, dass man bei hüttenmännischen Operationen im allgemeinen nicht im stande ist, den in der Beschickung enthaltenen Schwefel aus dem einen Hüttenprodukte ganz vollständig zu entfernen. Wieweit dies möglich ist, hängt vom Teilungskoeffizienten, also von der Zusammensetzung der beiden bei dem fraglichen Prozesse auftretenden Phasen und von der Temperatur ab.

9. Aus diesem Grunde ist die Entschweflung bei kohlenstoff- und manganreicheren Eisensorten (Ferromangan und Roh-

---

1) Natürlich sind zur völligen Klarlegung der anscheinend ziemlich komplizierten Vorgänge zwischen Schlacke und Metall weitere eingehende Studien sehr erwünscht.

2) Siehe Dritter Teil, Erstes Buch, Kapitel VII.

eisen) eine vollständigere als bei kohlenstoff- und manganarmem Eisen (Martin- und Bessemer-Prozess.[1])

10. Beim Thomasprozesse wirkt einer weitgehenden Entschweflung überdies anscheinend noch dem Phosphorgehalt entgegen; sie wäre demnach hier erst dann möglich, wenn der Phosphorgehalt stark abgenommen hat, in welchem Falle aber auch der Kohlenstoff- und Mangangehalt schon verschwindend klein geworden ist.

11. Um also ein kohlenstoff- und manganarmes Eisen mit möglichst niederem Schwefelgehalte erzielen zu können, bleiben (da die Basizität der Schlacke ein gewisses Mass nicht überschreiten kann) nur zwei Wege offen:

α) die Wahl einer möglichst schwefelarmen Beschickung (Wahl reiner Rohmaterialien, Entschweflung des Roheisens im Mischen), oder

β) wiederholte Entfernung der alten und Bildung neuer Schlacke (in diesem Sinne wirkt auch ein Mischer, welcher nicht nur ein schwefelärmeres Rohmaterial liefert, sondern auch durch Entfernung der Mischerschlacke die Bildung neuer Schlacken bedingt).

12. Es ist gar nicht ausgeschlossen, dass namentlich bei sinkender Temperatur — neben Schlacke und Metall — noch eine dritte Phase (ein Gemenge von Oxyden und Sulfiden) auftreten kann. Dieser Fall scheint bei gewissen Ausseigerungen einzutreten.

Es wäre noch die Frage zu beantworten, ob eine Schwefelaufnahme aus SO_2 haltigen Flammengasen erfolgen kann? Diese Frage erledigt sich von selbst aus dem im Kapitel VII des Ersten Buches über die Dissociationsspannung Gesagten.[2])

Die Verhältnisse, welche bei der **Schlackenbildung** und **Entphosphorung** (Thomas- und basischer Martinofenschlacke u. s. w.) massgebend sind, wurden bisher vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus noch nicht studiert, weshalb wir uns hier auf wenige allgemeine Bemerkungen beschränken müssen.

---

1) Vermutlich auch im „Mischer", doch stehen zur Entscheidung dieser Frage leider keine genügenden Angaben zur Verfügung.

2) S. 105.

Bei der Schlackenbildung hängt die Zusammensetzung der entstehenden Schlacke von der Temperatur ab, die in allen Fällen dem Schmelzpunkte der entstehenden Schlacke mindestens gleich sein muss. Je höher die Ofentemperatur somit steigt, desto schwerschmelzbarere Schlacken können entstehen. Freilich wirken hierauf noch andere Faktoren, wie Zusammensetzung des Einsatzes und des Ofenfutters sowie oxydierende oder reduzierende Einflüsse des Brennstoffes bezw. der Flammengase modifizierend ein, so dass wir es hier mit sehr komplizierten Gleichgewichten zu thun haben werden.

Beim Thomas-, sowie beim basischen Martinprozesse findet nur dann eine kräftige Oxydation des Phosphors im Metalle und Aufnahme der Phosphorsäure in die Schlacke statt, wenn die Schlacke freies CaO gelöst enthält, wenn also ein Kalküberschuss vorhanden ist.

Die Besprechung der einzelnen hüttenmännischen Prozesse wird Gelegenheit geben, auf diese Verhältnisse nochmals zurückzukommen.

Zehntes Kapitel.

Wechselwirkungen zwischen Metall und darin eingeschlossener Schlacke.

Wenn die Wechselwirkungen, die zwischen dem Metalle und der darin eingeschlossenen Schlacke u. s. w. auftreten können, eigentlich mit den im vorigen Kapitel behandelten Vorgängen identisch sind, so sollen dieselben doch hier besonders besprochen werden, weil sie bei der Bearbeitung der technischen Eisensorten auftreten, und daher eine gesonderte Besprechung verdienen.

Besonders wichtig sind dieselben bei der Herstellung von Schweisseisen aus Rohluppen, weshalb wir die hierbei stattfindenden chemischen Vorgänge an Hand der Untersuchungen des Verfassers [1]) besprechen wollen.

Die Analyse von vier Rohluppen und dem dazugehörigen fertigen Schweisseisen ergab:

1) Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1894, No. 20, S. 237.

Bestandteile	I Rohluppe	I Fertiges Schweiss-eisen	II Rohluppe	II Fertiges Schweiss-eisen	III Rohluppe	III Fertiges Schweiss-eisen	IV Rohluppe	IV Fertiges Schweiss-eisen
Kohlenstoff	0,207	0,121	0,287	0,1271	0,1162	0,101	0,2806	0,1204
Silicium	0,1076	0,074	0,132	0,094	0,1694	0,069	0,207	0,133
Mangan	0,644	0,518	0,587	0,558	0,628	0,581	0,706	0,658
Schwefel	0,005	0,004	0,005	0,006	0,006	0,005	0,018	0,012
Phosphor	0,0331	0,0214	0,0378	0,0271	0,0684	0,0484	0,1208	0,1037
Kupfer	Spur	Spur	Spur	Spur	0,008	0,002	0.004	0,008
Kobalt und Nickel .	—	—	—	—	—	—	—	—
Metallisches Eisen .	98,8923	99,1026	99,8217	99,1538	98,8704	99,0436	98,3916	98,5859
Schlacke SiO_2 . .	0,018	0,040	0,025	0,042	0,012	0,054	0,018	0,048
" Fe_2O_3 . .	0,189	0,156	0,100	0,088	0,161	0,095	0,242	0,319
" Mn_2O_3 . .	0,011	0,009	0,005	0,004	0,009	0,005	0,012	0,017
Summe	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

I und II waren aus Holzkohlenroheisen, III und IV aus Koksroheisen erzeugt worden. Selbstverständlich muss der Schlackengehalt beim Fertigprodukte kleiner sein als in der Rohluppe, und dies ist auch bei I und III der Fall:

Schlackengehalt	Rohluppe	Fertiges Schweisseisen	Differenz
I	0,218 %	0,202 %	— 0,013 %
II	0,130 „	0,134 „	+ 0,004 „
III	0,182 „	0,154 „	— 0,028 „
IV	0,272 „	0,384 „	+ 0,112 „

Bei der Probe II blieb die Schlackenmenge fast unverändert, und die Probe IV zeigt im fertigen Schweisseisen mehr Schlacke als in der Rohluppe, ein Verhältnis, das durch die Schwierigkeit erklärt ist, von Rohluppen verlässliche Durchschnittsproben zu erhalten.

Auffallend ist die Thatsache, dass der Kieselsäuregehalt des fertigen Schweisseisens durchaus erheblich grösser ist als der der zugehörigen Rohluppen:

SiO_2	Rohluppe	Fertiges Schweisseisen	Differenz
I	0,018 %	0,040 %	+ 0,022 %
II	0,025 „	0,042 „	+ 0,017 „
III	0,012 „	0,054 „	+ 0,042 „
IV	0,018 „	0,048 „	+ 0,030 „

Ebenso zeigt sich die Zusammensetzung der Schlacke im fertigen Schweisseisen stets weit saurer als jene der Rohluppe:

	Bezeichnung der Schlacke	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	Mn^2O_3 %
I	Rohluppe	8,25	86,69	5,06
	Fertiges Schweisseisen	19,51	76,09	4,40
II	Rohluppe	19,23	76,92	3,85
	Fertiges Schweisseisen	31,24	65,67	2,99
III	Rohluppe	6,59	88,46	4,95
	Fertiges Schweisseisen	35,06	61,69	3,25
IV	Rohluppe	6,61	88,97	4,42
	Fertiges Schweisseisen	12,15	83,09	4,41

Während also einerseits die Schlackenmenge durch die mechanische Arbeit verringert worden sein müsste, hat andererseits eine Anreicherung an Kieselsäure (und zwar sowohl relativ als absolut) stattgefunden, welche wohl nur teilweise durch Aufnahme aus dem Boden u. s. w. erklärt werden kann. Betrachtet man nämlich die Veränderungen, welche der Siliciumgehalt erleidet:

SiO_2	Rohluppe	Schweisseisen	Differenz	
			Silicium:	entsprechend SiO_2
I	0,1076 %	0,0740 %	0,0336 %	0,0720 %
II	0,1320 „	0,0940 „	0,0380 „	0,0814 „
III	0,1694 „	0,0690 „	0,1004 „	0,2151 „
IV	0,2070 „	0,1330 „	0,0740 „	0,1586 „

so ergiebt sich daraus eine bedeutende Abnahme an diesem Elemente, welche nur durch Oxydation desselben zu Kieselsäure erklärt werden kann, wobei es natürlich ist, dass im allgemeinen einem steigenden Zuwachs an Schlackenkieselsäure auch eine wachsende Abnahme an elementarem Silicium entspricht.

Diese Bildung von Kieselsäure aus dem Silicium des Metalles kann aber wohl nur durch gleichzeitige Reduktion der Metalloxyde der Schlacke (hauptsächlich des Eisenoxydes) erklärt werden; eine Annahme, die durch Vergleichung der Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen (bezogen auf deren Molekulargewicht) bestätigt wird, die für Kieselsäure höher ist als für Eisenoxyd:

$$(Si + O_2) = + 219240 \text{ cal.}$$
$$(Fe_2 + O_3) = + 211344 \text{ „}$$

Dies stimmt auch mit dem sogenannten dritten Berthelotschen Gesetze (Prinzip des Arbeitsmaximums) vollkommen überein, das ja, wenn auch nicht allgemein gültig, doch einen wichtigen Orientierungsbehelf darstellt.

Bezüglich der Änderungen bei den übrigen Bestandteilen, welche aus den oben angeführten Analysen ersichtlich sind, ist nichts zu erwähnen; es zeigt sich überall eine Verminderung an Kohlenstoff, Phosphor und (mit einer Ausnahme) an Schwefel; ja sogar an Mangan und Kupfer.

GRUNDZÜGE

der

SIDEROLOGIE.

Für Hüttenleute, Maschinenbauer u. s. w.
sowie zur Benutzung beim Unterrichte bearbeitet.

Von

Hanns Freiherr v. Jüptner,

o. ö. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Dritter Teil zweite Abteilung:

Die hüttenmännischen Prozesse.

Mit I Tafel und 15 Abbildungen im Text.

Leipzig.

Verlag von Arthur Felix.

1904.

GRUNDZÜGE

der

SIDEROLOGIE.

Für Hüttenleute, Maschinenbauer u. s. w.
sowie zur Benutzung beim Unterrichte bearbeitet.

Von

Hanns Freiherr v. Jüptner,

o. ö. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Dritter Teil:

Die Wechselwirkungen zwischen Eisen und verschiedenen Agentien.

Mit XX Tafeln und 18 Abbildungen im Text.

Leipzig.

Verlag von Arthur Felix.

1904.

Seiner lieben Frau

Victoire

in dankbarer Erinnerung an treue Mithilfe
und gemeinsames Wirken
gewidmet.

Vorwort.

Mit dem vorliegenden dritten Teile finden die „Grundzüge der Siderologie" ihren Abschluss, der durch die Berufung des Verfassers an die Wiener technische Hochschule, beziehentlich durch die mit diesem Wechsel seiner Thätigkeit verknüpften Arbeiten leider etwas verzögert wurde.

Die Erfolge der ersten beiden Teile waren ganz aussergewöhnliche, wie sich nicht allein aus den in Fachjournalen veröffentlichten Besprechungen sowie den zahlreichen mündlichen und schriftlichen Anerkennungen ergiebt, welche dem Verfasser von berufenster Seite zu Teil wurden, sondern auch aus dem überraschenden Absatze und aus dem Umstande hervorgeht, dass sich den im Vorworte zum zweiten Teile erwähnten, auch noch eine französische Übersetzung angereiht hat. Überdies wird es in der Fachlitteratur häufig als Quellenwerk citiert.

Ja selbst der Name „Siderologie", der anfangs hier und da Bedenken zu erregen schien, hat sich inzwischen bereits eingebürgert, was wohl hauptsächlich dem Umstande zu danken ist, dass er von so hervorragenden Gelehrten, wie van't Hoff und anderen sofort aufgegriffen wurde.

Wenn ich nun noch mit einigen Worten auf den Inhalt des dritten Teiles zu sprechen komme, so ist derselbe wohl in allererster Linie für Hüttenleute bestimmt, indem er die Theorie der hüttenmännischen Prozesse im Lichte der heutigen physikalisch chemischen Auffassung geben soll. Freilich bleibt auf

diesem Gebiete noch recht viel zu thun übrig; aber es lässt sich mit Befriedigung konstatieren, dass auch hier in den letzten Jahren manche interessanten Studien veröffentlicht wurden, so dass in der nächsten Zeit ein rasches Vorwärtsschreiten zu erwarten ist.

Möge der vorliegende dritte Teil der Siderologie dieselbe warme Aufnahme finden wie die beiden ersten, und dazu beitragen, die Wissenschaft immer mehr in den Dienst der Technik zu stellen!

Glück auf!

Wien, im September 1904.

Der Verfasser.

Inhalt des dritten Teiles.

Zweites Buch.

Die hüttenmännischen Prozesse.

Einleitung.

Haben wir im ersten Buche dieses Teiles der „Grundzüge der Siderologie" die Wechselwirkungen zwischen Eisen und anderen Agentien vom theoretischen Standpunkte aus soweit systematisch besprochen, als dies beim gegenwärtigen Standpunkte unserer Forschungen möglich war, so wollen wir nun die Theorie der einzelnen Hüttenprozesse behandeln.

Wir wollen uns hierbei auf die wichtigsten jener metallurgischen Prozesse beschränken, welche mit der Darstellung, bezw. Umwandlung von Eisenlegierungen zu thun haben, und von den vorbereitenden Operationen (wie Rösten der Erze u. s. w.) absehen.

Hiernach werden wir folgende Operationen zu besprechen haben:

1. Hochofenprozess,
2. die wichtigsten sonstigen Reduktionsprozesse,
3. Frischprozesse:
   a) Puddeln,
   b) Bessemerprozess (sauer und basisch),
   c) Siemens-Martinprozess (sauer und basisch),
4. Glühfrischen,
5. Cementieren.

A. Hochofenprozess.

Erstes Kapitel.

Der Hochofenprozess und die wichtigsten sonstigen Reduktionsprozesse.

Die in den Hochofen gebrachten Erze werden zum grössten Teile reduziert, während der Rest (der Hauptsache nach die Gangart) mit den beigemengten Zuschlägen Schlacke giebt. Das so entstandene Metall (Roheisen), das die Hauptmenge des im Erze enthaltenen Eisens, ferner Mangan, Silicium, Schwefel, Phosphor u. s. w. aus der Beschickung enthält und Kohlenstoff aus dem Brennmateriale aufnimmt, sowie die Schlacke werden geschmolzen, und beide trennen sich nach dem spezifischen Gewichte. Dies ist der hauptsächliche Vorgang im Hochofen. Daneben treten aber noch andere Erscheinungen auf. Erz, Zuschlag und Brennstoffe enthalten gewöhnlich Wasser; die beiden ersteren oft auch Carbonate. Das Wasser wird im obersten Teile des Hochofens verdampft; etwas tiefer findet eine Zersetzung der Carbonate statt. Weiterhin treten noch andere Reaktionen (Reduktion, Cyanbildung u. s. w.) auf, und im unteren Teile des Hochofens wird der Brennstoff teilweise vergast, d. h. durch den Sauerstoff des Gebläsewindes zu CO_2 und CO verbrannt. Auch der Wassergehalt des Windes nimmt an den Vorgängen im Hochofen teil; er wird in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt; ersterer verbindet sich mit dem Kohlenstoff des Brennmateriales, letzterer beteiligt sich an der Reduktion des Erzes, bildet aber auch teilweise Kohlenwasserstoffe. Wie man sieht, sind die Vorgänge im Hochofen ziemlich komplizierte, und es erscheint notwendig, dieselben — soweit sie überhaupt bis jetzt studiert sind — im einzelnen zu besprechen. Bevor wir dies jedoch thun, wollen wir noch kurz die Veränderungen besprechen, welche im Hochofen die nach abwärts sinkende Beschickung, bezw. der nach aufwärts streichende Gasstrom erleidet.

Die an der Gicht in horizontalen Schichten ausgebreiteten abwechselnden Lagen von Brennstoff und Erz (samt Zuschlägen) bewegen sich, und zwar (wegen der Reibung) an den Wänden langsamer als in der Mitte, nach abwärts; gleichzeitig rollen die grösseren Erzstücke gegen die Mitte vor. Umgekehrt steigen die

Gase hauptsächlich dort auf, wo sie den kleinsten Widerstand finden (an den Wänden), Erscheinungen, welche für den regelmässigen Ofenbetrieb schädlich wirken.

Die frisch aufgegebene Beschickung wird in den obersten Teilen des Schachtes (nach Ebelmann bis etwa 4,5 m unter der Gicht) entwässert, indem nicht nur das hygroskopische, sondern auch das chemisch gebundene Wasser verflüchtigt wird. Dieser Vorgang verbraucht Wärme und bedingt so Schwankungen in der Gichttemperatur (und zwar sowohl in ihren Extremen als in ihren Mittelwerten). Die Versuche, Braunerze (mit hohem Wassergehalt) zu rösten, haben zwar eine Steigerung der Gichttemperatur, aber keine oder doch nur unerhebliche Brennstoffersparnis ergeben.

Bei etwa 300° C. beginnen die niedersinkenden Erze durch das aufsteigende Kohlenoxydgas reduziert zu werden (aber nicht zu Metall); verweilen sie längere Zeit bei einer Temperatur von etwa 400° im Hochofen, so wird auf denselben Kohlenstoff abgelagert (nach der Gleichung: $2\,CO = C + CO_2$). Dass diese Kohlenstoffablagerung nicht unbedeutend ist, zeigen folgende von Ledebur ermittelten Zahlen:

Versuchszeit	Pro Stunde abgelagerte Kohlenstoffmenge in % des Erzgewichts
0 bis 6h (zu niedrige Temperatur)	0%
6 „ 11h	1,6%
11 „ 16h	3,2 „
16 „ 20h	4,2 „
20 „ 24h	4,5 „
24 „ 28h	7,2 „
0 „ 41h etwa	12 „

Erst bei einer Temperatur von etwa 900° C. beginnt die Reduktion von metallischem Eisen nach Åkerman ($FeO + 3\,CO = Fe + CO_2 + 2\,CO$).

Die Zersetzung der Carbonate findet bei einer Temperatur von etwa 800° C. (und höher) statt. Der Nutzen vorherigen Brennens der Kalksteine ist ein kaum bemerklicher, weil der gebrannte Kalk in kurzem Wasser und Kohlensäure aufnimmt, und weil die durch Zersetzung desselben im Hochofen bewirkte Abkühlung der Entstehung von Oberfeuer, also dem Schmelzen unreduzierten Erzes entgegenwirkt. Überdies wird der Brennstoff- und Arbeitsaufwand u. s. w., welcher ein separates Brennen

des Zuschlagkalkes verursacht, oft grösser ausfallen, als wenn das Kalkbrennen im Hochofen selbst durchgeführt wird.

Bei der Anwendung rohen Brennstoffes findet auch trockene Destillation desselben statt (Holz zwischen 150 und 400° C., Mineralkohle bei höherer Temperatur).

Die Schlackenbildung erfolgt bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkte der fertigen Schlacken liegen. Schon vorhandene Silikate erniedrigen, freie Kieselsäure (besonders grobkörniger Quarz), ebenso Gegenwart von Kalk, erhöhen die Bildungstemperaturen der Schlacken. Jedenfalls ist die im Hochofen zuerst entstehende Schlacke ganz anders zusammengesetzt als das Endprodukt.

Gleichzeitig mit dem Sintern der unreduzierten Beschickungsanteile schreitet die Kohlung des reduzierten Eisens fort, wodurch sich der Schmelzpunkt derselben erniedrigt und bei seinem fortgesetzten Sinken endlich Temperaturen erreicht (1100—1400°), bei denen es zu schmelzen beginnt. Aus den gleichfalls in immer tiefere und heissere Ofenregionen gelangenden Schlacken wird in Berührung mit fester, weissglühender Kohle Eisen und Phosphor, und unter günstigen Verhältnissen auch Silicium und Mangan reduziert (letztere jedoch erst, wenn der Eisengehalt der Schlacke schon stark reduziert ist). Vom Phosphor bleiben nur bei sehr phosphorreichen Beschickungen und niederer Ofentemperatur Spuren in der Schlacke zurück.

Die Reduktion des Mangans erfolgt leicht bei basischer Beschickung, die des Siliciums am leichtesten bei sauerer Beschickung, jedoch auch bei basischer Beschickung leicht, wenn die Ofentemperatur hoch genug ist. Die geschmolzenen Endprodukte (Eisen und Schlacke) tropfen nach abwärts und sammeln sich im Herde (die Schlacke oberhalb des Eisens).

Die Reduktion von Zink erfolgt unter starkem Wärmeverbrauch und Verflüchtigung des Metalles bei 1100° C. In den oberen Ofenpartien wird es durch vorhandenen Wasserdampf und Kohlensäure zu Zinkoxyd oxydiert, welches teils als Gichtstaub mit den Gasen entführt, teils an den Ofenwänden unterhalb der Gicht als Gichtschwamm abgelagert wird. Im Roheisen ist nie, in der Schlacke selten eine Spur von Zink enthalten.

Blei wird vollständig reduziert; ein Teil desselben wird verflüchtigt, die Hauptmenge desselben sammelt sich unter dem

Roheisen, sickert durch den Bodenstein und kann gewonnen werden.

Kupfer, Nickel, Kobalt, Antimon und Arsen werden gleichfalls vollständig reduziert und vom Eisen (Arsen fast gänzlich) aufgenommen.

Verfolgen wir nun den von unten nach oben sich bewegenden Gasstrom, so finden wir folgende Erscheinungen:

Die Verbrennung der heruntersinkenden Kohle beginnt, sobald sie mit dem gepressten Winde in Berührung kommt, und verläuft um so rascher, je höher die Temperatur des Verbrennungsraumes, und je inniger die Berührung zwischen Luft und Brennstoff ist (Nutzen der Winderhitzung, zahlreicher Düsen, porösen Brennstoffes und stärkere Windpressung). Das Resultat dieser Verbrennung ist Bildung von Kohlenoxydgas. Durch den Wassergehalt des Windes sinkt die im Verbrennungsraume erzielte Temperatur und steigt somit der Brennstoffverbrauch; aus diesem Grunde ist bei kleinen Hochöfen der Brennstoffaufwand im Winter häufig kleiner als im Sommer. Bei der hohen Temperatur, die im Verbrennungsraume herrscht, bilden sich aus dem Stickstoffe der Luft, der Kohle und den Alkalien der Asche flüchtige Cyanide (zu deren Gewinnung Vorschläge gemacht wurden). Diese werden natürlich auf das Erz reduzierend einwirken, und es scheint, dass diese Reduktion durch Cyan im Hochofen eine weit grössere Rolle spielt als man gewöhnlich annimmt; wenigstens wäre sonst das Auftreten nicht unbeträchtlicher Mengen von Cyanverbindungen im Gichtstaube schwer begreiflich.

Durch die Reduktion von Mangan, Silicium und Eisen aus der Schlacke durch feste Kohle wächst der Kohlenoxydgehalt der Gase. Beim weiteren Aufsteigen der Gase in die Reduktionszone vermindert sich ihr Kohlenoxydgehalt durch die stattfindende Reduktion des Eisens; gleichzeitig kann aber auch durch Einwirkung der hierbei gebildeten Kohlensäure auf den festen Brennstoff Kohlenoxyd neu gebildet werden ($CO_2 + C = 2\,CO$), welches — unausgenützt entweichend — den Brennstoffaufwand erheblich erhöht. Um diesen schädlichen Vorgang thunlichst zu beschränken, muss die Temperatur des fraglichen Ofenteiles niedrig gehalten werden (Schacht ohne Rauhgemäuer und Umhüllungen; Zuschlag von rohem Kalkstein); auch Vermeidung zu grosser Ofenhöhen wirkt günstig, weil hierdurch die Zeit der Einwirkung der Gase

auf die Beschickung reduziert wird. Die Ofenhöhe kann um so grösser gewählt werden, je dichter und schwerer verbrennlich der benutzte Brennstoff ist.

Von bedeutendem Einflusse auf den Hochofengang ist die Geschwindigkeit des aufsteigenden Gasstromes. Bei zu grosser Geschwindigkeit ist die Reduktion eine unvollständige; bei zu kleiner Geschwindigkeit wird die Verbrennung der Kohle durch Kohlensäure vermehrt. Die Geschwindigkeit des Gasstromes, also die Menge des eingeblasenen Windes soll mit der Ofenhöhe wachsen.

Tiefe der Gasentziehungsstelle unter der Gicht	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	Auf 100 Volumteile Stickstoff kommen		Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$
						Sauerstoff aus der Beschickung	Kohlenstoff (gasförmig)	
m	Volum %					Volumteil		
Gicht . . .	13,96	24,44	0,34	4,85	55,42	19,5	34,6	0,57
4,4 m (8,3 m über den Formen	14,64	26,30	—	8,20	50,86	26,7	40,2	0,55
5,7 m (7,0 m über den Formen)	12,67	25,99	0,93	6,90	53,15	24,1	36,3	0,49
9,1 m (3,6 m über den Formen)	12,78	28,57	0,20	2,84	56,23	20,3	36,8	0,44
10,1 m (2,6 m über den Formen)	12,07	29,33	0,03	2,78	56,55	19,5	36,7	0,41
10,7 m (2,0 m über den Formen)	7,92	29,01	—	2,31	60,76	9,2	30,4	0,27
Formengegend	2,07	33,72	0,06	1,39	62,63	2,7	28,5	0,06

Die im heissesten Teile des Ofens entstehenden Cyanide wirken bei ihrem Zusammentreffen mit unreduziertem Erze reduzierend, so dass nur ein verhältnismässig kleiner Teil derselben bis zur Gicht gelangt. Dass diese reduzierende Wirkung des Cyans nicht unbeträchtlich sein dürfte, wurde schon oben erwähnt.

Die immer sauerstoffreicher werdenden Gase nehmen in den oberen Teilen des Ofens noch Wasser aus dem Möller und (bei rohen Brennstoffen) Destillationsprodukte auf. Von letzteren treten nur Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Methan in den Gichtgasen auf, da die schweren Kohlenwasserstoffe, auf die Erze reduzierend wirkend, in dieses übergehen. Da jedoch Methan auch in solchen Hochöfen auftritt, die mit Holzkohle betrieben werden, ist es wahrscheinlich, dass dieses Gas auch auf anderem Wege (vielleicht direkte Synthese) entstehen könne.

Weitere Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Hochofengase giebt die nebenstehende Tabelle, welche sich auf die Untersuchungen von Kupelwieser und Schöffel an einem Holzkohlenhochofen in Eisenerz beziehen. Über denselben mögen folgende Höhenangaben mitgeteilt werden:

Gesamthöhe des Ofens	13,3 m
Höhe des unteren Teiles bis zum Kohlensack .	3,8 „
Höhe des oberen Teiles bis zum Kohlensack .	9,5 „

Wie ungleichmässig die Zusammensetzung der Gase in demselben Ofenhorizonte ist, zeigen folgende Rinmansche Analysen, die sich auf einen Holzkohlenhochofen von 12,02 m Höhe von der Formebene bis zur Gicht beziehen, der geröstete Magneteisenerze verarbeitete:

		Höhe über den Formen in Metern			
		10,09	6,97	4,38	2,15
Gas-zusammensetzung an den Wänden	Stickstoff. Volumproz.	58,80	61,90	65,44	68,80
	Kohlensäure „	11,20	4,90	1,10	4,20
	Kohlenoxyd „	25,50	30,75	32,35	26,30
	Wasserstoff „	3,60	2,45	1,10	0,70
	Methan „	0,90	—	—	—

		Höhe über den Formen in Metern			
		10,09	6,97	4,38	2,15
Gas-zusammensetzung in der Mitte	Stickstoff Volumproz.	—	61,00	—	64,05
	Kohlensäure "	—	8,75	—	2,35
	Kohlenoxyd "	—	26,65	—	33,05
	Wasserstoff "	—	3,50	—	0,55
	Methan "	—	0,10	—	—
Auf 100 Raumteile Stickstoff entfallen im Durchschnitt	Raumteile Sauerstoff aus der Beschickung	14,2	8,8	0,0	0,8
	" (gasförm.) Kohlenstoff	31,2	28,9	25,5	24,4
Durchschnittliches Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$		0,44	0,24	0,03	0,18

Der Vergleich dieser Tabelle mit den Daten des Eisenerzhochofens lehrt, dass im zweiten Falle der Schmelzprozess weit langsamer verlief.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass nach der gewöhnlichen Annahme die Kohlung des Eisens schon in der Schmelzzone (also oberhalb den Formen) vollständig vor sich geht, dass also das fertige Roheisen dort geschmolzen wird, durch das Gestell tropft und sich im Eisenkasten ansammelt. Da man jedoch bei Betrachtung des Ofeninnern durch die in diesen angebrachten Schaulöcher beobachten kann, dass beständig Kohlenstücke, die Formebene passierend, nach abwärts sinken, also im unteren Teile des Gestelles verbraucht werden müssen, eine Verbrennung derselben aber an dieser Stelle ausgeschlossen erscheint, kam der Verfasser auf die Vermutung, dass die Kohlung in der Schmelzzone nur eine unvollständige sein müsse und erst im Eisenkasten (durch direkte Lösung von fester Kohle im geschmolzenen Eisen) beendet werde. Thatsächlich gab die Analyse eines im Winkel zwischen Gestellwandung und Formrüssel aufsitzenden Eisenstückes einen Kohlenstoffgehalt von weniger als 1 %.

Zweites Kapitel.

Verbrennung der Kohle vor den Formen.

Vor den Formen kommt der gepresste und meist auch erwärmte Wind mit dem heissen Brennmateriale in Berührung, wobei letzteres oxydiert wird. Früher glaubte man, dass hierbei zunächst Kohlensäure gebildet werde, die dann in Berührung mit glühender Kohle vollständig in Kohlenoxyd übergeht. Nach den neueren Anschauungen entsteht hierbei gleichzeitig Kohlensäure und Kohlenoxyd, und das Verhältnis, in welchem beide Reaktionen nebeneinander auftreten, hängt von der Reaktionstemperatur, sowie dem Druck und der Konzentration des Sauerstoffes ab. Wir haben es hier mit dem Gleichgewicht

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$$

zu thun, das im ersten Buche (3. Kapitel) dieses Teiles ausführlich besprochen wurde.

Hieran knüpft Boudouard eine Reihe von Betrachtungen, die — obwohl ursprünglich zur Beurteilung von Gasgeneratoren bestimmt — auch für das Studium der Verbrennungsvorgänge im untersten Teile des Hochofens von Interesse sind.

Die Verbrennung von Kohlenstoff kann Kohlensäure oder Kohlenoxyd geben. Thatsächlich finden sich in dem Produkte dieser Verbrennung beide Stoffe in veränderlichen Verhältnissen. Diese Verhältnisse sind von einer Reihe von Bedingungen abhängig, die einzeln behandelt werden müssen.

Das Luftgas, das bei der unvollständigen Verbrennung fester Brennstoffe in Gasgeneratoren entsteht, enthält neben Kohlenoxyd noch Stickstoff aus der Luft. Seine theoretische Zusammensetzung ist:

Kohlenoxyd . .	34,3 Volumproz. .	34,3 Gewichtsproz.
Stickstoff . . .	65,7 „ . .	65,7 „
Summe	100,0 Volumproz. .	100,0 Gewichtsproz.

In der Praxis hat es jedoch diese Zusammensetzung nicht. Das Luftgas enthält stets eine gewisse Menge Kohlensäure, welche den Brennwert (bezw. die Reduktionsfähigkeit) verringert, und von der Dissociation des Kohlenoxyds stammt. Diese Dissociation — welche besonders bei niederer Temperatur schwer nachzuweisen ist —, bedingt auch die Ablagerung von Russ in der Gasleitung.

Wenn die Vergasung unter ungünstigen Umständen erfolgt, kann die Menge der Kohlensäure infolge vollständiger Verbrennung einer grösseren Kohlenstoffmenge erheblich zunehmen. Gleichzeitig wächst aber auch die Stickstoffmenge, weil zur Bildung von Kohlensäure statt Kohlenoxyd mehr Sauerstoff, also auch mehr Luft erforderlich ist.

Manche Zahlendaten zeigen auch wirklich, dass, wenn ein Luftstrom durch rotglühenden Koks streicht, Gelegenheit zur Bildung von CO_2 mit Spuren von CO gegeben ist, sobald die Geschwindigkeit des Luftstroms genügend gross ist.

Die Versuche wurden bei 800° C. ausgeführt; der Koks in Stücken von etwa 5 mm Durchmesser war in einer Porzellanröhre enthalten. Diese Kohlenschicht hatte eine Länge von 27 cm und einen Durchmesser von 3 cm. Der erforderliche Luftzug wurde mittels einer Mariotteschen Flasche hergestellt. Man erhielt:

%	Geschwindigkeit pro Minute				
	0,100 Liter	0,270 Liter	1,300 Liter	1,465 Liter	3,200 Liter
CO_2	18,2	18,43	18,92	19,9	19,4
CO	5,2	3,8	1,88	1,83	0,93
O_2	—	0,47	0,94	—	0,93

Ein bei 950° C. ausgeführter Versuch ergab bei einer Geschwindigkeit von 3,200 Liter pro Minute

Kohlensäure	18,0
Kohlenoxyd	5,6

Der Unterschied zwischen den Kohlenoxydgehalten bei 950° C. und 800° C. für gleiche Geschwindigkeit beruht auf der Nebenreaktion $CO_2 + C = 2\,CO$, welche bei 950° viel stärker eintritt, als bei 800° C.[1])

---

1) Bei der Verbrennung der Kohle in einem Luftstrom wird sich natürlich das definitive Gleichgewicht erst dann einstellen können, wenn so viel Kohlenstoff oxydiert ist, als von dem Luftstrom entsprechend seiner Temperatur und dem herrschenden Drucke aufgenommen werden kann. Immerhin wird sich aber in jedem Momente ein Gleichgewicht zwischen CO_2, CO und O_2 herstellen müssen und das definitive Gleichgewicht zwischen CO_2, CO, O_2 und C kann in keinem Falle überschritten werden.

Die Zusammensetzung des Luftgases wird durch die Temperatur des Raumes, in welchem die unvollständige Verbrennung erfolgt, beeinflusst; ebenso auch durch die grössere oder kleinere Porosität des Brennstoffes.

Die Kohle ist gegenüber der Luft stets in genügend grossem Überschuss vorhanden, oder mit anderen Worten, die Luft passiert eine genügend dicke Brennstoffschicht. Die Kohlensäuremenge, welche in dem Momente entsteht, wo die Luft mit der Kohle in Berührung kommt, vermindert sich daher infolge der Reaktion:

$$CO_2 + C = 2\,CO,$$

und man kann sie so lang machen, dass die Menge der Kohlensäure die kleinst mögliche wird.

Die Kohlenoxydmenge wird also bis zum Eintritt des Gleichgewichtes um so grösser werden, je höher die durchströmte Brennstoffschicht wird, weil dann der Kohlenstoff in grösserem Überschusse gegenüber dem Gase vorhanden ist.

Sehr bedeutend ist der Einfluss der Temperatur. Die Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff, oder wenn man will, die Verbrennung von Kohlenstoff durch Kohlensäure unter Bildung von Kohlenoxyd beginnt bei einer Temperatur, die weniger hoch liegt als jene, wo die Dissociation ins Spiel tritt.

Naumann und Pistor[1]) haben gefunden, dass sich diese Reaktion bei 550° fühlbar macht; nach Boudouard ist sie schon bei 500° C. bemerkbar, weil hier schon 5 % CO gebildet werden. Diese Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff wächst sehr rasch mit der Temperatur:

600°	. . . . .	23 % CO
700°	. . . . .	58 „ „
800°	. . . . .	93 „ „
900°	. . . . .	96,5 „ „
1000°	. . . . .	99,3 „ „

Für praktische Zwecke kann man annehmen, dass sie bei 1000° vollständig ist. Man kann sagen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur weit grösser ist als bei niedrigeren Temperaturen. Man kommt daher viel schneller zu einem maximalen Kohlenoxydgehalt, wenn die Temperatur höher ist. Das ist ein sehr wichtiges Resultat.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1647, 1885.

Auch der physikalische Zustand, in welchem der Brennstoff zur Verwendung kommt, übt einen sehr grossen Einfluss auf die Verbrennung aus. Lowthian Bell hat den Einfluss untersucht, welchen die Dichte der Brennstoffe auf die Einwirkung der Kohlensäure ausübt. Er liess das Gas unter gleichen Bedingungen über harten Koks, porösen Koks und Holzkohle streichen:

	CO_2 %	CO %
harter Koks	94,56	5.41
poröser Koks	69,81	30,19
Holzkohle	35,20	64,80

Die mehr oder weniger grosse Porosität übt daher einen mehr oder weniger beschleunigenden Einfluss auf die Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff aus. Zum gleichen Ergebnisse führten die Untersuchungen Boudouards mit verschiedenen Kohlenarten bei 800° C.:

Holzkohle . . . . } die Grenze der Reaktion (93 % CO)
Kohlenstoff aus CO } wurde nach einstündigem Erhitzen erreicht.
Koks . . . nach 9stündigem Erhitzen nur 87,2 % CO.
Hornkohle . . nach 9½ „ „ „ 70,3 „ „

Die kleinere oder grössere Dichte der Brennstoffe erlaubt den Gasmolekülen mehr oder weniger tief in die Poren der Brennstoffe einzudringen und die angewendete Kohlensäure kommt daher mit einer grösseren oder kleineren Kohlenstoffmenge in Berührung. Die Menge der Kohlensäure ist daher eine Funktion des physikalischen Zustandes der Brennstoffe.

Die Stückgrösse des Brennmateriales wirkt in gleicher Weise. Bei Holzkohle findet sich in dieser Richtung kein merkbarer Unterschied; Koks und Hornkohle geben jedoch nach ihrer Stückgrösse verschiedene Resultate. Boudouard führte seine Versuche bei 800° C. aus. Einmal wurden Stücke von Haselnussgrösse, das andere Mal solche von 2 bis 5 mm Durchmesser angewendet:

Zeit	Kohlenoxyd %			
	Koks		Hornkohle	
	grob	fein	grob	fein
1h 30m	57,4 %	84,4 %	—	—
9h —	—	—	70,3 %	87,3 %

Die Zersetzung der Kohlensäure wird also um so vollständiger sein, in je feinerer Verteilung der Brennstoff vorhanden ist.

Der Einfluss der Geschwindigkeit des Gasstromes wurde schon früher erwähnt. Wenn ein Gasstrom eine hohe Brennstofflage passiert, so verlangsamt sich seine aufsteigende Bewegung und es verlängert sich demzufolge die Berührung zwischen der Kohlensäure und dem Brennstoff, weshalb die Menge an Kohlenoxyd wachsen wird. Die Versuche über die Verbrennung von Kohlenstoff in Luft zeigen, dass man bei einer hinreichend grossen Geschwindigkeit nur Kohlensäure ohne merkbare Spuren von Kohlenoxyd erhält. Dies erklärt sich aus dem hierbei vorhandenen Sauerstoffüberschusse. Ebenso vermindert sich die Produktion der Kohlensäure, wenn der Kohlensäurestrom die Brennstoffschicht mit beträchtlicher Geschwindigkeit passiert, und der beabsichtigte Zweck wird nicht erreicht.

Schlussfolgerungen: Man sieht aus vorstehendem, dass die Reaktion $CO_2 + C = 2\,CO$ durch verschiedene wichtige Faktoren beeinflusst wird, und dass die günstigsten Bedingungen zur Erzielung praktischer Resultate folgende sind:

1. möglichst hohe Temperatur,
2. grosse Porosität des Brennstoffes,
3. möglichst feine Verteilung des Brennstoffes,
4. möglichst kleine Geschwindigkeit des Gasstroms.

Bei Hochöfen ist die Temperatur vor den Formen eine so hohe, dass sich in dem Augenblicke, wo der Wind eintritt, nur Kohlenoxyd bildet, weil die Kohlensäure, welche eventuell entstehen könnte infolge der hohen Temperatur dissociiert.[1]) Diese Bildung von Kohlenoxyd wird noch begünstigt durch Porosität und Feinstückigkeit des angewendeten Brennstoffes. Allerdings erhöht kleine Stückgrösse desselben den Widerstand, welchen die Beschickungssäule dem aufsteigenden Gasstrome entgegenstellt; es muss daher die Windpressung erhöht werden. Dies ist jedoch hier nicht schädlich, weil durch den erhöhten Widerstand der Beschickungssäule die Gasgeschwindigkeit verringert wird, und weil durch Vergrösserung der Reaktionsfläche (d. i. durch Verkleinerung der Stückgrösse und Erhöhung der Porosität der an-

1) Nach H. Le Chatelier hat die Kohle vor den Formen bei Erzeugung von grauem Roheisen eine Temperatur von 1930° C.

gewendeten Kohle) die Verbrennungsgeschwindigkeit, d. i. die Menge der in der Zeit- und Raumeinheit verbrennenden Kohle vergrössert wird.

Andererseits wirkt eine Vergrösserung der Windpressung der Dissociation der Kohlensäure entgegen, wird also die Bildung von Kohlenoxyd beeinträchtigen, doch wird diese schädliche Wirkung durch die Vergrösserung der Reaktionsfläche bei porösem und feinstückigem Materiale wieder aufgehoben.

Freilich darf die Korngrösse des Brennstoffes nicht allzusehr abnehmen, weil sonst — bei der im Hochofen notwendigen Höhe der Beschickungssäule — der Widerstand so gross wird, dass er durch die Gebläsemaschinen nicht mehr überwunden werden kann.

Drittes Kapitel.

Verbrennung der Kohle vor den Formen.

Man kann diesen Vorgang aber auch noch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten, indem man sich das Gleichgewicht in der Weise entstanden denkt, dass eine gewisse Menge Kohlenstoff zu Kohlensäure, eine andere aber zu Kohlenoxyd verbrennt, dass also die beiden Reaktionen

$$C + \frac{1}{2}(O_2) = CO$$

und

$$C + O_2 = CO_2$$

gleichzeitig nebeneinander verlaufen.

Nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie kann jeder Vorgang, der sich in einem beliebigen Systeme von selbst, d. h. ohne Zufuhr von äusserer Energie abspielt, ein Maximum an äusserer Arbeit leisten. Besteht dieser Vorgang darin, dass eine gewisse Wärmemenge Q von der absoluten Temperatur $T + dT$ auf T sinkt, so ist diese maximale Arbeitsleistung

$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

oder

$$Q = T \frac{dA}{dT},$$

wobei natürlich A und Q in gleichem Energiemasse ausgedrückt werden müssen. Es ist somit die latente Wärme des betreffenden Vorganges Q gleich der absoluten Temperatur multipliziert mit dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit.

A, d. i. jene Energiemenge, die bei dem betreffenden Vorgange in äussere Arbeit u. s. w., kurz in beliebige andere Energieformen umgewandelt werden kann, nennt Helmholtz, weil sie frei verwandelbar ist, Änderung der freien Energie, während er Q als Änderung der gebundenen Energie bezeichnet. Somit stellt

$$U = A - Q$$

die Änderung der Gesamtenergie dar.[1])

Soll sich nun ein System bei konstanter Temperatur im Gleichgewichte befinden, so darf in demselben offenbar weder Wärme frei, noch gebunden werden. Es muss also $Q = 0$ sein, d. h. es wird auch

$$dA = 0$$

werden müssen.

Da nun ein beliebiger Vorgang, also auch jeder chemische Prozess ohne Zufuhr äusserer Energie nur dann erfolgen kann, wenn er im stande ist äussere Arbeit zu leisten, kann man diese Fähigkeit eines chemischen Prozesses äussere Arbeit zu leisten (oder richtiger die maximale äussere Arbeit der chemischen Prozesse, d. i. die hierbei eintretende Änderung der freien Energie) als Mass der Affinität benutzen. Lassen wir den betreffenden Vorgang isotherm und reversibel vor sich gehen, so können wir unmittelbar die maximale äussere Arbeit ermitteln, die hierbei gewonnen werden kann, und es ist klar, dass dieselbe unabhängig von dem Wege sein muss, auf welchem sich der Übergang des Systems vom Anfangs- in den Endzustand vollzieht, und nur von diesen beiden Zuständen selbst abhängig sein wird. Man kann daher mit den Änderungen der freien

1) Zählen wir U und A von einem geeigneten Anfangspunkte an, so können wir auch einfach von der gesamten oder der freien Energie u. s. w. sprechen und sagen: Die Differenz der freien und der gesamten Energie (d. i. die gebundene Energie) ist gleich der absoluten Temperatur multipliziert mit dem Temperaturkoeffizienten der freien Energie.

Energie ganz ebenso, wie mit denen der Gesamtenergie rechnen, und es wird daher die bei einem chemischen Prozesse auftretende Änderung der freien Energie gleich sein den Summen der freien Bildungsenergien der neu entstehenden Verbindungen weniger der Summe der freien Bildungsenergien der ursprünglich vorhandenen.[1])

Natürlich wird die Affinität von der Temperatur abhängig sein, d. h. jedem bestimmten Vorgange wird nur bei einer bestimmten Temperatur t eine konstante Affinitätsgrösse (freie Energie A_t) zukommen. Wir können dann für unsere beiden Reaktionen nach Art der gewöhnlichen thermochemischen Gleichungen schreiben:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + A'_t$$

und

$$C + CO_2 = 2\,CO + A''_t.$$

Addieren wir diese beiden Energiegleichungen, so erhalten wir:

$$C + O_2 = CO_2 + A'_t + A''_t,$$

d. i. die Affinität der Verbrennung des Kohlenstoffes, deren Ermittelung sich der direkten Bestimmung entzieht.

Auf diese Weise hat Nernst[2]) die Bildungsenergie der Kohlensäure wenigstens angenähert berechnet. Er ging von dem Dissociationsgleichgewichte zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff aus, das von Deville bestimmt und von H. Le Chatelier für verschiedene Temperaturen und Drucke auf Grund der Devilleschen Messungen berechnet wurde.[3]) Bei 1000° C. ist noch Sauerstoff neben Kohlenoxyd in geringen Mengen existenzfähig. Bei derselben Temperatur ist aber auch nach Boudouard[4]) die Umsetzung zwischen Kohlensäure und Kohlenstoff nach der Gleichung

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

noch nicht vollständig. Unter diesen Umständen können also Kohlenstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure nebeneinander

1) Hierbei verstehen wir unter freier Bildungsenergie einer Verbindung die maximale Arbeit, die bei der Bildung derselben aus ihren Elementen erhalten werden kann.

2) Nernst, theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 639.

3) Siehe „Grundzüge der Siderologie" III Teil, 1. Buch, Kapitel IV.

4) Siehe S. 55.

existieren. Nun beträgt für das Gleichgewicht $CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$ bei 1000° C. und 1 Atm. Druck der Gehalt des Gasgemenges an

CO	0,993 %
CO_2	0,007 „

Andererseits ist nach Le Chatelier bei 1000° C. und 1 Atm. Druck Kohlensäure zu 0,06 % dissociiert.

Die Menge des Sauerstoffes x, die neben Kohlenoxyd von 0,993 und Kohlensäure von 0,007 Atm. zugegen ist, finden wir nach dem Gesetze der Massenwirkung in folgender Weise:

Für die Dissociation der Kohlensäure nach der Gleichung

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$$

ist

$$\frac{(C_{co})^2 C_{o_2}}{(C_{co_2})^2} = \text{Konst.}$$

Die Zusammensetzung des Gasgemenges ist im Gleichgewichtszustande nach Le Chatelier

Kohlenoxyd . .	etwa 0,0006
Sauerstoff . . .	„ 0,0003
Kohlensäure . .	„ 0,9991

Setzen wir letzteren Wert rund = 1, so wird

$$\text{Konst.} = \frac{(0{,}0006)^2 \,.\, 0{,}0003}{(1)^2}$$
$$= 0{,}000\,000\,000\,108.$$

Andererseits haben wir aber nach den Angaben von Boudouard für das Gleichgewicht $CO_2 + C = CO$ bei 1000° C. und 1 Atm. Druck die Konzentrationen von:

Kohlensäure . . .	= 0.007
Kohlenoxyd . . .	= 0,993.

Setzen wir diese Werte in obige Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{(C_{co})^2 \,.\, C_{o_2}}{(C_{co_2})^2} = \text{Konst.}$$

ein, so erhalten wir, da der Wert der Konstanten nach obiger Berechnung zu 0,000 000 000 108 gefunden wurde,

$$\frac{(0{,}993)^2 \,.\, C_{o_2}}{(0{,}007)^2} = 0{,}000\,000\,000\,108$$
$$= 1{,}08 \times 10^{-10}$$

oder

$$C_{o_2} = \frac{0{,}000\,000\,000\,108\,(0{,}007)^2}{(0{,}993)^2} = 5{,}4 \times 10^{-15}.$$

Um festen Kohlenstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck reversibel zu vereinigen, können wir uns in das von Boudouard ermittelte Gleichgewicht Sauerstoff hinein-, Kohlensäure aber herausgedrückt denken und erhalten so für die gesuchte Affinität bei 1000° C.:

$$\begin{aligned}
A_{1000} &= A_{1000}' + A_{1000}'' \\
&= RT \,.\, ln \frac{1}{C_{o_2}} - RT \,.\, ln \frac{1}{C_{co_2}} \\
&= RT \,.\, l\,.\,n \frac{C_{co_2}}{C_{o_2}} \\
&= RT \,.\, 2{,}30528 \; log. \frac{C_{co_2}}{C_{o_2}} \\
&= 4{,}58\,(1000 + 273)\, log.\, \frac{0{,}007}{5{,}4 \times 10^{-15}} \\
&= 4{,}58 \,.\, 1273 \; log. \frac{0{,}007 \times 10^{-15}}{5{,}4} \\
&= 70625 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

Die Wärmetönung der Reaktion beträgt bei Zimmertemperatur 97650 cal. Da die Wärmekapazität von $C + O_2$ nahe gleich jener von CO_2 ist, kann die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes beim absoluten Nullpunkte nur wenig von jener bei Zimmertemperatur verschieden sein, so dass wir sie in erster Annäherung gleich setzen können. Da aber beim absoluten Nullpunkte die Verbrennungswärme der freien Bildungsenergie gleich wird, haben wir auch einen zweiten Wert der letzteren, nämlich

$$A_{-273} = 97\,650 \text{ cal.}$$

gefunden.

Nehmen wir nun, gleichfalls in erster Annäherung an, dass die freie Bildungsenergie der Kohlensäure eine lineare Funktion der Temperatur sei, so ergiebt sich für dieselbe folgende einfache Interpolationsformel:

$$\begin{aligned}
A_{c,\,o_2} &= 97650 - \frac{97650 - 70625}{1000 + 273}\, T \\
&= 97650 - 21{,}2\; T.
\end{aligned}$$

Dies gilt für den Fall, dass sich der zur Verbrennung des Kohlenstoffes dienende Sauerstoff, sowie die hierbei gebildete Kohlensäure unter Atmosphärendruck befinden. Ist dies nicht der Fall, sondern befinden sich (wie in praxi) Sauerstoff und Kohlensäure unter dem kleineren Partialdruck p_{o_2} und p_{co_2}, so wird die gewinnbare Energie um die Arbeit, welche der Ausdehnung des Sauerstoffes von 1 Atm. Druck auf p_{o_2} entspricht, d. i. um

$$R \,.\, T \,.\, lp_{o_2}$$

vergrössern, und um die zur Kompression der Kohlensäure von p_{co_2} auf eine Atm., die um

$$R \,.\, T \,.\, lp_{co_2}$$

aber verringern. Wir kommen somit für die freie Bildungsenergie der Kohlensäure zu der Gleichung:[1])

$$A_{c,\,o_2} = 97650 - 21{,}2\, T + RTl \,.\, \frac{p_{o_2}}{p_{co_2}}$$

$$= 97650 - 21{,}2\, T + 1{,}982 \times 2{,}30258\, T \,.\, log.\, \frac{p_{o_2}}{p_{co_2}}$$

$$= 97650 - 21{,}2\, T + 4{,}58\, T \,.\, log.\, \frac{p_{o_2}}{p_{co_2}}.$$

Es ändert sich also, namentlich bei hohen Temperaturen, die freie Bildungsenergie der Kohlsensäure je nach der Konzentration derselben in den gasförmigen Reaktionsprodukten erheblich; je kleiner letztere ist, desto grösser wird erstere.

In ähnlicher Weise lässt sich die Bildungsenergie des Kohlenoxydes berechnen.[2]) Steht Sauerstoff mit Kohle und Kohlenoxyd im Gleichgewichte, so erfolgt offenbar die Bildung des Kohlenoxydes arbeitslos. Wir erhalten daher die freie Bildungsenergie von 2 Molen Kohlenoxyd, wenn wir von dem Energiegewinn, der der Ausdehnung von 1 Mol Sauerstoff von 1 Atm. Druck auf den Partialdruck p_{o_2} (bei Gleichgewicht) entspricht, die Kompressionsarbeit von 2 Molen Kohlenoxyd vom Partialdruck p_{co} auf 1 Atm. Druck abziehen. Das giebt für die Bildungsenergie von 1 Mol Kohlenoxyd:

---

1) Eine etwas abweichende Art der Berechnung wurde vom Verfasser (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1904) gegeben. Es wurde hierbei von der vereinfachenden Annahme abgesehen, dass die freie Energie eine lineare Funktion der Temperatur sei, doch kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

2) G. Bodländer, Zeitschrift f. Elektrochemie, 1902, S. 833.

$$A_{c,o} = \frac{1}{2} R . T . l \frac{1}{p_{o_2}} - R . T . l \frac{1}{p_{co}},$$

oder für 1000° C.:

$$A_{c,o} = \frac{1}{2} R . T . l \frac{1}{5{,}4 \times 10^{-15}} - R . T . l \frac{1}{0{,}993}$$

$$= 4{,}58 \times 1273 \, log. \frac{0{,}993^2}{5{,}4 \times 10^{-15}}$$

$$= 41570 \text{ cal.}$$

Während also die Bildungswärme des Kohlenoxydes bei gewöhnlicher Temperatur 29650 cal. beträgt, ist die freie Bildungsenergie bei 1000° C. bedeutend höher (41570 cal.). Bei dem absoluten Nullpunkte wird die freie Bildungsenergie gleich der Bildungswärme, also 29650 cal. Nehmen wir auch hier an, dass sich erstere linear mit der Temperatur ändert, so erhalten wir:

$$A_{c,o} = 29650 + \frac{41570 - 29650}{1273} T$$

$$= 29650 + 9{,}36 \, T.$$

Während also die Bildungsenergie der Kohlensäure mit steigender Temperatur abnimmt, wächst jene des Kohlenoxydes mit der Temperatur.

Befindet sich der Sauerstoff nicht unter Atmosphärendruck, sondern unter dem Partialdrucke p_{o_2}, so erhöht sich die zu gewinnende Energie pro Mol CO um

$$\frac{1}{2} RTl \, . \, p_{o_2} = 2{,}29 \, T \, log. \, p_{o_2},$$

während sie sich — da der Partialdruck des Kohlenoxydes statt 1 Atm. nur p_{co} beträgt — um

$$4{,}58 \, T \, log. \, . \, p_{co}$$

erniedrigt, so dass wir für die Bildungsenergie des Kohlenoxydes erhalten:

$$A_{c,o} = 29650 + 9{,}36 \, T + 2{,}29 \, T \, log. \frac{p_{o_2}}{(p_{co})^2}.$$

Die freie Energie der Oxydation des Kohlenoxydes zu Kohlensäure ergiebt sich nach der Gleichung

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

aus der Differenz zwischen den Bildungsenergien der Kohlensäure und des Kohlenoxydes, also zu:

$$A_{co,o} = 97650 - 21{,}2\ T + 4{,}58\ T \log. \frac{p_{o_2}}{p_{co_2}}$$

$$- 29650 - 9{,}36\ T - 2{,}29\ T \log. \frac{p_{o_2}}{(p_{co})^2}$$

$$= 68000 - 30{,}56\ T + 2{,}29\ T \log. \frac{p_{o_2}\,(p_{co})^2}{(p_{co_2})^2}.$$

Endlich erhält man für die Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

die Bildungsenergie, wenn man die freie Bildungsenergie der Kohlensäure von der doppelten Bildungsenergie des Kohlenoxydes abzieht:

$$A_{co_2,c} = 59300 + 18{,}72\ T + 4{,}58\ T \log. \frac{p_{o_2}}{(p_{co})^2}$$

$$- 97650 + 21{,}2\ T - 4{,}58\ T \log. \frac{p_{o_2}}{p_{co_2}}$$

$$= - 38350 + 39{,}92\ T + 4{,}58\ T \log. \frac{p_{co_2}}{(p_{co})^2}.$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass die freie Energie bei niederen Temperaturen, d. h. unterhalb einer gewissen Grenztemperatur, deren Höhe von den Partialdrucken der Kohlensäure und des Kohlenoxydes abhängt, negativ wird. Diese Grenztemperatur liegt beispielsweise weiter für $p_{co_2} = p_{co} = 1$ Atm. (weil dann $\log. \frac{p_{co_2}}{(p_{co})^2} = 0$ wird) bei $T = \frac{38350}{39{,}92} = 960{,}6^0$ absolut, oder etwa bei 688^0 C. Unter dieser Temperatur überwiegt der Zerfall des Kohlenoxydes in Kohle und Kohlensäure, während oberhalb derselben die für uns wichtige Reduktion der Kohlensäure durch Kohlenstoff vorherrscht.

Sind die hier abgeleiteten Werte für die freie Energie der betrachteten Reaktionen auch nur als erste Annäherungen zu betrachten,[1] die durch weitere Untersuchungen Berichtigungen erfahren werden, so können doch auch diese schon mit Vorteil benutzt werden.

So können wir uns die freien Energien dieser Reaktionen beispielsweise für den Fall, dass alle hierbei entstehenden Gase

---

1) Wir werden später genauere Ausdrücke für die eben besprochenen freien Bildungsenergien kennen lernen.

unter dem Drucke von 1 Atm. stehen, graphisch darstellen. Wählen wir die Reaktionen so, dass bei denselben 1 Mol Sauerstoff in Aktion tritt, so finden wir (weil in diesem Falle das Glied mit dem Logarithmus = 0 wird) für die freien Energien:

$$
\begin{aligned}
A_{C^1|_2, O} &= 48825 - 10{,}6\ T \text{ calorien,} \\
A_{C, O} &= 29650 - 9{,}36\ T \quad \text{„} \\
A_{CO, O} &= 68000 - 30{,}59\ T \quad \text{„} \\
A_{CO_2, C} &= -\ 38350 - 39{,}72\ T \text{ „}
\end{aligned}
$$

Die betreffenden Kurven sind in Fig. 46 Tafel XX dargestellt. Hieraus ergiebt sich, dass sich die Kurven für die drei Reaktionen

$$CO + O = CO_2,$$
$$C_{1|2} + O = \tfrac{1}{2}\, CO_2,$$

und

$$C + O = CO$$

in einem einzigen Punkte (bei etwa 690° C.) schneiden, und dass genau bei derselben Temperatur die freie Energie der Reaktion

$$CO_2 + C = CO$$

das Zeichen wechselt. Dies ist auch leicht begreiflich, wenn man im Auge behält, dass die freien Energien ein Mass der Affinitäten darstellen, und dass jene Reaktionen vorherrschend stattfinden müssen, bei welchen unter den obwaltenden Umständen (Temperatur und Druck) die Affinität am grössten ist.

Nun ist unter 690° C. die freie Energie der Reaktion $CO + O = CO_2$ sowohl, als jene der Reaktion $C_{1|2} + O = {}^1/_2\, CO_2$ grösser als die freie Bildungsenergie von CO; es wird somit die Tendenz der CO_2-Bildung vorherrschen und somit CO in CO_2 und C zerfallen, oder mit anderen Worten CO wird auf Kohlenstoff oxydierend wirken. Oberhalb 690° C. hingegen ist umgekehrt die Bildungsenergie des Kohlenoxydes grösser als jene der Kohlensäure aus Sauerstoff und Kohle oder Kohlenoxyd; es wird somit die Tendenz zur Kohlenoxydbildung überwiegen und daher Kohlenstoff auf Kohlensäure reduzierend einwirken.

Ferner ist die freie Bildungsenergie von Kohlensäure aus Kohlenstoff und $^1/_2$ Mole Sauerstoff das Mittel aus den freien Bildungsenergien von Kohlensäure aus CO und von Kohlenoxyd aus Kohlenstoff, wenn beide auf $^1/_2$ Mol Sauerstoff bezogen werden oder mit anderen Worten, unter gleichen Umständen ist bei niederen Temperaturen die Affinität des Kohlenoxydes zum Sauerstoff um ebensoviel grösser, als die des Kohlenstoffes zum Sauerstoff bei der

Bildung von Kohlensäure, wie diese gegenüber der Affinität des Kohlenstoffes zum Sauerstoff bei der Kohlenoxydbildung, während bei höheren Temperaturen das entgegengesetzte Verhalten eintreten wird.

Anhangsweise möge noch bemerkt werden, dass sich die oben entwickelten Gleichungen für die freie Energie auf die allgemeine Form

$$A_T = A_0 + BT - RT\Sigma nlp$$

bringen lassen, wobei A_T und A_0 die freien Energien der betrachteten Reaktion bei den absoluten Temperaturen T und 0^0 p die Partialdrucke und n die Molezahlen der reagierenden Stoffe, B aber den Temperaturkoeffizienten darstellen.

Für uns sind besonders die freien Energien für den Fall von Interesse, dass die Verbrennung mit Luft, also mit Sauerstoff von 0,2 Atm. Druck erfolgt.

Um die entsprechenden Kurven zu ermitteln, müssen wir bedenken, dass für $T = 0$ das zweite und dritte Glied des obigen allgemeinen Ausdruckes Null wird, dass sich also die neuen und alten Kurven bei T_0 schneiden. Verlaufen die Reaktionen vollständig, so haben wir:

a) für $A_{C^1|_2, O}$:

$$p_{O_2} = 0{,}2, \; p_{CO_2} = 0{,}2$$

$$\frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} = 1,$$

die Kurve wird somit mit der früheren identisch;

b) für $A_{C, O}$:

$$p_{O_2} = 0{,}2, \; c_{CO} = \frac{0{,}4}{0{,}4 + 0{,}8} = 0{,}33$$

$$\frac{p_{O2}}{(p_{CO})^2} = \frac{0{,}2}{(0{,}333)^2} = 1{,}8$$

und daher

$$\begin{aligned} A_{C, O} &= 29650 + 9{,}36\,T + 2{,}29\,T\,.\,log.\,1{,}8 \\ &= 29650 + 9{,}36\,T + 2{,}29 \times 0{,}2552725\,T \\ &= 29650 + 9{,}36\,T + 0{,}58\,T \\ &= 29650 + 9{,}94\,T; \end{aligned}$$

c) für $A_{CO, O}$:

$$p_{O_2} = 0{,}2; \; p_{CO} = 0{,}333; \; p_{CO_2} = 0{,}2$$

$$\frac{p_{O_2}\,(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})^2} = \frac{0{,}2 \times 0{,}1111}{0{,}04} = 0{,}5556$$

und daher

$$
\begin{aligned}
A_{co,\,o} &= 68000 - 30{,}56\,T + 2{,}29\,T\,.\,log.\,0{,}5556 \\
&= 68000 - 30{,}56\,T - 2{,}29\,(0{,}7447810 - 1)\,T \\
&= 68800 - 30{,}56\,T - 0{,}58\,T \\
&= 68000 - 31{,}14\,T.
\end{aligned}
$$

d) für $A_{co_2,\,c}$: $p_{co_2} = 0{,}2;\ p_{co} = 0{,}333$

$$\frac{p_{co2}}{(p_{co})^2} = \frac{0{,}2}{(0{,}333)^2} = 1{,}8$$

und daher

$$
\begin{aligned}
A_{co_2,\,c} &= -\,38350 + 39{,}92\,T + 4{,}58\,T\,.\,log.\,1{,}8 \\
&= -\,38350 + 39{,}92\,T + 1{,}17\,T \\
&= -\,38350 + 41{,}09\,T.
\end{aligned}
$$

Viertes Kapitel.

Verbrennung der Kohle vor den Formen. Einfluss des Wasserdampfes und des Stickstoffes.

Bekanntlich wirkt Wasserdampf oxydierend auf glühenden Kohlenstoff, bezw. wird Wasserdampf durch glühende Kohle reduziert. Ist dies doch ein Vorgang, auf welchem die technisch wichtige Erzeugung von Wasser- und Mischgas (Dowson-Gas) beruht. Die Zersetzung verläuft je nach der Temperatur, bei welcher sie sich vollzieht, verschieden. Bei höheren Temperaturen herrscht die Reaktion

$$C + H_2O = CO + H_2$$

vor, während bei niedrigeren Temperaturen die Reaktion

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

in den Vordergrund tritt.

Dies rührt daher, dass zwar beide Reaktionen nur unter Aufwand fremder Energie (also bei Wärmezufuhr) vor sich gehen können, der Energiebedarf für die zweite Reaktion aber kleiner ist als für die erste. Wir haben nämlich bei gewöhnlicher Temperatur und konstantem Druck eine Wärmetönung

für die erste Reaktion:

$$29{,}0 - 68{,}43 = -\,39{,}43 \text{ cal.}$$

für die zweite Reaktion:

$$\frac{1}{2}(96{,}97 - 2 \times 68{,}43) = -24{,}945 \text{ Kal.}$$

Im allgemeinen werden also beide Reaktionen gleichzeitig nebeneinander eintreten, und das gegenseitige Verhältnis zwischen diesen beiden Reaktionen wird von der Temperatur, bei welcher sie sich vollziehen, abhängen.

Das Anfangssystem besteht aus zwei Phasen: einer festen (Kohlenstoff) und einer gasförmigen (Wasserdampf), während das Endsystem eine gasförmige Phase darstellt, die Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Wasserdampf enthalten wird.

Soll zwischen diesen Phasen Gleichgewicht eintreten, so muss auch in der Gasphase allein Gleichgewicht vorhanden sein. Wir können somit zunächst das Gleichgewicht des Systems

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

studieren. Die besten über dieses Gleichgewicht ausgeführten Untersuchungen sind jene von Oscar Hahn.[1]) Sie wurden in der Weise ausgeführt, dass ein Gasstrom von konstanter Geschwindigkeit durch ein mit kapillaren Zu- und Ableitungsröhren versehenes, mit Platinfolie oder Platinschwamm gefülltes Rohr geleitet wurde. Die Geschwindigkeit des Gasstroms wurde so lange variiert, bis eine weitere Verringerung derselben keine Veränderung in der Gaszusammensetzung mehr bewirkte. Die Versuche wurden unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen ausgeführt. Die Verwendung des Platinkatalysators ermöglichte es einerseits bis zu 800° C. herab das Gleichgewicht zu erreichen, andererseits aber die Geschwindigkeit des Gasstroms so gross zu halten, dass (wenigstens bis zu einer Temperatur von 1100° C. hinauf) ein merkbarer Rückgang der Reaktion beim Durchströmen der Austrittskapillare vermieden wurde.

Die Erwärmung des Reaktionsgefässes geschah in einem elektrischen Widerstandsofen mit Platin-Iridium-Drahtwicklung, dessen Klemmenspannung mit Hilfe eines automatisch wirkenden Regulators konstant gehalten wurde, so dass die Temperaturschwankungen im allgemeinen 2° C. nicht überstiegen.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **42**, S. 705 (1903). **44**, S. 513 (1903).

Da das in Rede stehende Gleichgewicht vom Drucke unabhängig ist (weil $N'' - N' = 0$), konnte auf diesem Wege unmittelbar der Wert von

$$K_t = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

bestimmt werden. Hahn fand so:

$t =$ ° C.	$T =$ ° C.	$K_t =$
786	1059	0,81
886	1159	1,19
986	1259	1,54
1005	1278	1,68
1086	1359	1,95
1205	1478	2,10
1400	1678	2,49

Um die Gleichgewichtskonstante für beliebige Drucke und Temperaturen zu finden, bedienen wir uns der bekannten Gleichung

$$500\int Q_T \frac{dT}{T^2} + (N'' - N')\,lP + l \cdot \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = lK$$

oder (weil, wie oben erwähnt, $N'' - N' = 0$ ist)

$$500\int Q_T \frac{dT}{T^2} + lK_t = lK.$$

Die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur ergiebt sich aus der von Berthelot für Zimmertemperatur ermittelten Wärmetönung und aus den von Mallard und Le Chatelier berechneten mittleren Molekularwärmen der Gase.

Berthelot fand die Bildungswärme von $CO + H_2O$ aus $CO_2 + H_2$ zu 10100 cal. (= 10,1 Cal.) für 15° C., während die mittleren Molekularwärmen nach Mallard und Le Chatelier betragen:[1])

$4{,}76 + 0{,}00122\,t$ (für permanente Gase),
$6{,}50 + 0{,}00387\,t$ („ CO_2),
$5{,}78 + 0{,}00286\,t$ („ Wasserdampf)

oder

$5{,}44 + 0{,}00387\,T$ (für CO_2),
$5{,}00 + 0{,}00286\,T$ („ H_2O Dampf) und
$4{,}44 + 0{,}00122\,T$ („ permanente Gase).

---

1) t in ° C. ausgedrückt.

Wir haben also:

$$Q_{15} = -10100 \text{ cal.} = -10{,}1 \text{ Cal.}$$
$$Q_T = Q_0 + (c_{II} - c_I)\, T$$
$$c_I \;= 4{,}44 + 0{,}00122\, T + 5{,}00 + 0{,}00286\, T$$
$$c_{II} = 4{,}44 + 0{,}00122\, T + 5{,}44 + 0{,}00387\, T$$
$$c_{II} - c_I = \quad + 0{,}44 + 0{,}00101\, T$$
$$Q_T = Q_0 + 0{,}44\, T + 0{,}00101\, T^2$$

oder

$$Q_{15} = -10100$$
$$= Q_0 + 0{,}44 \times 288 + 0{,}00101\, (288)^2$$
$$= Q_0 + 210{,}49.$$

Es ist also

$$Q_0 = -10310{,}49$$

und daher

$$Q_T = \frac{(-10310{,}49 + 0{,}44\, T + 0{,}00101\, T^2)}{1000} \text{ cal.}$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichgewichtsgleichung:

$$500 \int Q_T \cdot \frac{dT}{T^2} + 2{,}30259 \log. K = \text{Konst.}$$

ein, so erhalten wir:

$$500 \int \frac{(-10{,}31 + 0{,}00044\, T + 0{,}00000101\, T^2)}{T^2}\, dT +$$
$$+ 2{,}30259 \log. K = \text{Konst.}$$

Integriert man diesen Ausdruck, so erhält man:[1])

$$-\frac{500\,(-10{,}31)}{T} + 500 \times 0{,}00044\, l.\, T + 0{,}00000101 \times 500\, T +$$
$$+ 2{,}30259 \log.. K = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{5155}{T} + 0{,}5066 \log..\, T + 0{,}000505\, T +$$
$$+ 2{,}30259 \log. K = \text{Konst.}$$

Setzt man hierin nach O. Hahn für $t = 966^0$ C. (1059^0 abs.)

$$K = 1{,}54$$

also

$$l.\, K = 2{,}30259 \log. K = 0{,}4338,$$

1) Man erhält so richtigere Resultate, als wenn man — wie das früher geschah — die Wärmetönung für die gewünschte Temperatur berechnet und dann diesen Wert in die Gleichung einsetzt.

so erhält man:

$$\frac{5155}{1259} + 0{,}5066 \times 3{,}1000 + 0{,}000505 \times 1259 + 0{,}4338 = \text{Konst.}$$

oder:

$$\textbf{Konst.} = 6{,}7346.$$

Hieraus berechnet sich $log..K$ für beliebige Temperaturen nach der Gleichung:

$$log.K = \frac{6{,}7346}{2{,}30259} - \frac{5155}{2{,}30259\,T} - \frac{0{,}5066}{2{,}30259}\,log..T - \frac{0{,}000505\,T}{2{,}30259}$$

$$= 2{,}9248 - \frac{2259}{T} - 0{,}22\,log..T - 0{,}00022\,T.$$

Man erhält so folgende Werte:[1])

t °C.	T° absolut	$log..K$	K berechnet	K beobachtet	Differenz
786	1059	0,9121 — 1	0,8168	0,81	+ 0,0068
886	1159	0,0639	1,159	1,19	— 0,031
986	1259	0,1884	1,543	1,54	+ 0,003
1005	1278	0,2083	1,615	1,68	— 0,065
1086	1359	0,2890	1,945	1,95	— 0,005
1205	1478	0,3874	2,440	2,10	+ 0,34
1405	1678	0,5118	3,249	2,49	+ 0,759

Wie man sieht, stimmen die berechneten Werte bis 1086° C. sehr genau mit den beobachteten überein. Bei höheren Tempe-

1) **Hahn** findet statt dessen

t °C.	K berechnet	K beobachtet	Differenz
786	0,80	0,81	— 0,01
886	1,15	1,19	— 0,04
986	1,54	1,54	± 0
1005	1,62	1,68	— 0,06
1086	1,96	1,95	+ 0,01
1205	2,49	2,10	+ 0,39
1405	3,37	2,49	+ 0,88

Die Übereinstimmung ist also nach der oben gegebenen Berechnung eine bessere als nach jener von **Hahn**.

raturen zeigen sich jedoch Abweichungen, die noch einer Aufklärung harren. Vielleicht liegt die Ursache in der bei höherer Temperatur auftretenden Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes; doch ist es gar nicht unwahrscheinlich, dass hierbei auch flüchtige organische Stoffe entstehen. (Siehe beispielsweise das Auftreten von Kohlenwasserstoffen in den Hochofengasen.)

Da bei den vorerwähnten Versuchen entsprechend der Reaktion:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

d. h. wenn man von einem Gemenge von CO_2 und H_2 ausgeht, die Konzentrationen von Kohlenoxyd und Wasserdampf gleich sein müssen, können wir statt

$$K = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

auch schreiben:

$$K = \frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = \frac{(C_{H_2O})^2}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}.$$ [1]

Nehmen wir ferner an, dass ursprünglich ein äquivalentes Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff vorhanden gewesen sei, so muss auch $C_{CO_2} = C_{H_2}$ sein, und wir erhalten in diesem Falle

$$K = \left(\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}\right)^2 = \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2}}\right)^2$$

oder

$$\sqrt{K} = \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2}}.$$

Da nun ein äquivalentes Gemenge von CO_2 und H_2 offenbar 0,5 CO_2 und 0,5 H_2 enthalten muss, ist

$$C_{CO} = 0{,}5 - C_{CO_2}$$

und

$$C_{H_2O} = 0{,}5 - C_{H_2},$$

also

$$\sqrt{K} = \frac{0{,}5 - C_{CO_2}}{C_{CO_2}} = \frac{0{,}5 - C_{H_2}}{C_{H_2}}.$$

Hieraus folgt weiter

$$C_{CO_2} = C_{H_2} = \frac{0{,}5}{1 + \sqrt{K}}.$$

---

1) Würden wir von einem Gemenge von CO und H_2O ausgehen, so wäre natürlich $C_{CO_2} = C_{H_2}$.

Diese Gleichung gestattet die Gaszusammensetzung für den Fall zu berechnen, dass

$$C_{CO_2} + C_{CO} = C_{H_2} + C_{H_2O}$$

ist. Man erhält so:[1])

t °C.	CO_2	CO	H_2	H_2O
786	0,263	0,237	0,263	0,237
886	0,241	0,259	0,241	0,259
986	0,223	0,277	0,223	0,277
1005	0,220	0,280	0,220	0,280
1086	0,209	0,291	0,209	0,291
1205	0,195	0,305	0,195	0,305
1405	0,178	0,322	0,178	0,322

Bei höherer Temperatur wird auch der Wasserdampf zerlegt (er dissociiert). Wir werden somit auch das Dissociationsgleichgewicht des Wasserdampfes studieren müssen.

Wir wollen hierbei zunächst G. Preuner[2]) folgen. Er leitet die Konstante für die Dissociation des Wasserdampfes aus folgenden Reaktionen ab:

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und

$$2\,CO_2 + 2\,H_2 = 2\,CO + 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Subtrahiert man beide Gleichungen, so gelangt man zu

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Suchen wir die Gleichgewichtskonstante für einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur (also die Grösse $K_{t,p}$), so haben wir:

a) für die Reaktion (1).

$$\frac{(C_{CO})^2 \cdot C_{O_2}}{(C_{CO_2})^2} = K'_{t,p}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

b) für die Reaktion (2) (von rechts nach links gelesen):

$$\frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}} = K''_{t,p}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

1) Aus den berechneten Werten von K abgeleitet.

2) Über die Dissociationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette.

c) für die Reaktion (3) (von rechts nach links gelesen):

$$\frac{(C_{H_2})^2 \, . \, C_{O_2}}{(C_{H_2O})^2} = K'''_{t,p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Die dritte dieser Gleichungen lässt sich aus den beiden ersten ableiten. Man erhält so:

$$\frac{(C_{H_2})^2 \, . \, C_{O_2}}{(C_{H_2O})^2} = K'''_{t,p} = K'_{t,p} \, . \, (K''_{t,p})^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Preuner berechnet nun die Dissociationskonstante des Wasserdampfes für 1000° C. Hierzu berechnet er zunächst den Wert der Dissociationskonstanten für Kohlensäure nach den Angaben von Le Chatelier bei 1000° C. Der Partialdruck der Kohlensäure weicht bei dieser Temperatur nur sehr wenig vom Gesamtdrucke P ab, wir können also setzen

$$p_{CO_2} = P.$$

Bezeichnet man weiter den aus der Le Chatelierschen Tabelle abzuleitenden Dissociationsgrad der Kohlensäure mit α, so haben wir

$$p_{CO} = \alpha \, P,$$

und

$$p_{O_2} = \frac{\alpha}{2} \, P,$$

und somit:

$$RTK'_p = \frac{p_{O_2} \, (p_{CO})^2}{(p_{CO_2})^2}.$$

Man erhält somit folgende Werte:

Druck P	RTK'_p
0,001 Atm.	$17{,}2 \times 10^{-11}$
0,01 „	$13{,}5 \times 10^{-11}$
0,1 „	$11{,}0 \times 10^{-11}$
1 „	$10{,}8 \times 10^{-11}$
10 „	$13{,}5 \times 10^{-11}$
100 „	$15{,}8 \times 10^{-11}$

Diese Werte sollten eigentlich untereinander gleich sein. Dies ist hier nicht der Fall, weil zur Berechnung die abgerundeten Zahlen aus Le Chateliers Tabelle benutzt wurden. Um die hierdurch entstehenden Fehler möglichst zu eliminieren, bedient sich Preuner des Mittelwertes

$$R \, . \, TK'_{1000} = 13{,}6 \times 10^{-11}$$

Hieraus folgt weiter:

$$K'_{1000} = \frac{13{,}6 \times 10^{-11}}{RT}$$
$$= \frac{13{,}6 \times 10^{-11}}{0{,}0815 \times 1273}$$
$$= 13{,}10 \times 10^{-13}$$ [1])

Zur Berechnung der Konstanten des Gleichgewichts $CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O$ bei 1000° C. bedient sich Preuner der Boudouardschen Daten. Aus dem Gleichgewichte bei 1100° C. findet er die Konstante für 1000° C. zu 1,8; die Berechnung aus den (weniger sicheren) Gleichgewichtsdaten bei 850° hingegen ergiebt dieselbe zu 3,5. Unter Berücksichtigung des letzteren Wertes rundet er die Konstanten nach aufwärts, d. i. auf 2,0 ab. Diese allerdings nicht einwurfsfreie Korrektur kann hier im Notfalle angewendet werden, weil die Konstante K_t'' bei der Berechnung von K_t''' nur als Logarithmus auftritt, so dass im wesentlichen nur ihre Grössenordnung in Betracht kommt.

Benutzt man die verlässlicheren Daten von O. Hahn,[2]) so erhält man für K_t'' den Wert 1,61.

Aus den eben berechneten Konstanten K_t' und K_t'' ergiebt sich nun K_t''' nach der Gleichung

$$K_t''' = K_t' \,.\, (K_t'')^2.$$

Man erhält so nach Preuner

$$K_t''' = 13{,}10 \times 10^{-13} \times 2^2$$
$$= 5{,}2 \times 10^{-12},$$

während wir bei Benutzung der Hahnschen Beobachtungen erhalten:

$$K_t''' = 13{,}10 \times 10^{-13} \times 1{,}6^2$$
$$= 3{,}35 \times 10^{-12}$$

Würde man den Nernstschen Wert $K'_{1000} = 1{,}08 \times 10^{-10}$ einsetzen, so erhielte man

$$K_{1000}''' = 1{,}08 \times 10^{-10} \times 1{,}6^2$$
$$= 3{,}62 \times 10^{-11}.$$

---

1) Nernst hat diese Konstante zu ungefähr $1{,}08 \times 10^{-10}$ gefunden.

2) Siehe S. 177.

Wenn diese Zahlen untereinander auch nicht absolut genau übereinstimmen, so sind sie doch alle von ungefähr derselben Grössenordnung, was bei dem Mangel an genauer Kenntnis der spezifischen Wärme u. s. w., ein ganz befriedigendes Resultat genannt werden kann.

Die Bildungsenergie des Wasserdampfes berechnet G. Bodländer[1]) in folgender Weise:

Nach Boudouards allerdings nicht ganz einwandsfreien Untersuchungen entspricht dem Gleichgewichte zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff, und Sauerstoff bei 1000° folgende Gaszusammensetzung:

CO	33 %
CO_2	17 „
H_2	33 „
H_2O	17 „

Für 1000° C. ist die Konstante des Gleichgewichts zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff nach Nernst:[2])

$$K_t' = \frac{(C_{CO})^2 \cdot C_{O_2}}{(C_{CO_2})^2} = \frac{(0{,}0006)^2\,(0{,}0003)}{(1)^2} = 1{,}08 \times 10^{-10}.$$

Mithin ist beim Gleichgewichte zwischen 0,33 CO und 0,17 CO_2 Sauerstoff von

$$\frac{1{,}08 \times 10^{-10}\,(0{,}17)^2}{(0{,}33)^2} = 2{,}865 \times 10^{-11}\ \text{Atm.}$$

Partialdruck vorhanden.[3]) Dieselbe Menge Sauerstoff steht aber auch im Gleichgewicht mit Wasserstoff von 0,33 und Wasserdampf von 0,17 Atm. Partialdruck. Will man aus Wasserstoff und Sauerstoff von Atmosphärendruck bei 1000° C. ein Mol Wasserdampf von Atmosphärendruck herstellen, so gewinnt man dabei an Arbeit:

$$\tfrac{1}{2} RTln \frac{1}{2{,}865 \times 10^{-11}} + \tfrac{1}{2} R\,Tln \left(\frac{1}{0{,}33}\right)^2 +$$
$$+ \tfrac{1}{2} RTln \left(\frac{0{,}17}{1}\right)^2 =$$

1) Zeitschrift f. Elektrochemie 1902, S. 833.

2) Siehe oben.

3) Legen wir die Daten von O. Hahn zu Grunde, so erhalten wir

$$\frac{1{,}08 \times 10^{-10}}{1{,}61} = 6{,}7 \times 10^{-11}\ \text{Atm.}$$

$$= {}^1/_2\, RT \left[ln \frac{1}{2{,}865 \times 10^{-11}} + ln \left(\frac{0{,}17}{0{,}33} \right)^2 \right]$$

$$= 2{,}29\, T.\, log. \frac{(0{,}17)^2}{(2{,}865 \times 10^{-11})\,(0{,}33)^2}$$

$$= 29050 \text{ cal.}$$ [1])

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Bildungswärme des Wasserdampfes 58000 cal., beim absoluten Nullpunkte etwa 57600 cal. Da beim absoluten Nullpunkte die freie Bildungsenergie desselben ebensogross ist, erhalten wir als Interpolationsformel für die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes bei der absoluten Temperatur T den Ausdruck:

$$A_{(H_2 + {}^1/_2 O_2)} = 57600 - 22{,}4\, T.$$

Stehen jedoch Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf statt unter je 1 Atm. unter den Partialdrucken p_{H_2}, p_{O_2} und p_{H_2O}, so beträgt die freie Bildungsenergie:

$$A_{(H_2 + {}^1/_2 O_2)} = 57600 - 22{,}4\, T + 2{,}29\, T\, log. \frac{(p_{H_2})^2\,(p_{O_2})}{(p_{H_2O})^2}.$$ [2])

Diese Gleichung gestattet auch die elektromotorische Kraft der Knallgaskette zu berechnen. Nach Bose[3]) beträgt dieselbe bei 25° C. 1,139 ± 0,015 Volt. Dabei ist der Wasserdampfdruck 23,6 mm, der Druck des Wasserstoffes und des Sauerstoffes 760 — 23,6 = 736,4 mm. Rechnet man diese Partialdrucke in Atmosphären um und setzt sie in die Gleichung ein, so erhält man für A bei $T = 273 + 25 = 298°$ den Wert 52955 cal., der durch 2 × 23111 dividiert, die elektromotorische Kraft 1,145 Volt ergiebt, was mit der direkten Beobachtung sehr gut übereinstimmt,[4]) wodurch die Brauchbarkeit obiger Interpolationsformel nachgewiesen ist.[5])

---

1) Benutzt man die Hahnschen Angaben, so erhält man:

$$2{,}29 \times 1273\,.\, log. \frac{1}{10{,}787 \times 10^{-11}} = 26350 \text{ cal.}$$

2) Unter Benutzung der Hahnschen Daten hätte sich ergeben:

$$A_{(H_2 + {}^1/_2 O_2)} = 57600 - 24{,}5\, T + 2{,}29\, T\, log. \frac{(p_{H_2})^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}}.$$

3) Zeitschr. f. anorganische Chemie, 30, 406 (1902).

4) Unter Zugrundelegung der Hahnschen Beobachtungen erhält man 52970 cal. oder 1,146 Volt, also eine noch etwas bessere Übereinstimmung.

5) Im nächsten Kapitel wird eine genauere Berechnung der Bildungsenergien mitgeteilt werden.

Wir können nun wieder zur Bildung des Wassergases zurückkehren.

Bei niederer Temperatur verläuft diese Bildung hauptsächlich nach der Gleichung:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2,$$

deren freie Energie sich aus den Bildungsenergien von Kohlensäure und Wasserdampf[1]) wie folgt berechnet:

$$A_{(C,2H_2O)} = A_{(C,O_2)}\ 2A_{(H_2,{}^1/_2O_2)}$$

$$= 97650 - 21{,}2\,T + 4{,}58\,T\log.\frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} -$$

$$- 115200 + 44{,}8\,T - 4{,}58\,T\log.\frac{(p_{H_2})^2 \cdot p_{O_2}}{(p_{H_2O})^2}$$

$$= - 17550 + 23{,}6\,T + 4{,}58\,T\log.\frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2 \cdot p_{CO_2}}.$$

Bei höheren Temperaturen herrscht hingegen die Reaktion

$$C + H_2O = CO + H_2$$

vor, deren freie Energie sich in analoger Weise berechnet zu

$$A_{(C,H_2O)} = A_{(C,{}^1/_2O_2)} - A_{(H_2,{}^1/_2O_2)}$$

$$= 29650 + 9{,}36\,T + 2{,}29\,T\log.\frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2} -$$

$$- 57600 + 22{,}4\,T - 2{,}29\,T\log.\frac{(p_{H_2})^2 \cdot p_{O_2}}{(p_{H_2O})^2}$$

$$= - 27950 + 31{,}76\,T + 4{,}54\,T\log.\frac{p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}}.$$

Fig. 47, Tafel XX stellt die hierher gehörigen Verhältnisse graphisch dar. Aus derselben ersieht man, dass beide Reaktionen bei tiefen Temperaturen nicht stattfinden können, sowie, dass die Wassergasreaktion, bei welcher Kohlensäure gebildet wird, bei tieferer, jene Reaktion aber, bei welcher Kohlenoxyd entsteht, bei höherer Temperatur vorherrschen muss. Unter keinen Umständen kann aber ganz reines Kohlensäure-Wassergas oder ganz reines Kohlenoxyd-Wassergas gebildet werden, sondern es müssen stets CO_2, CO, H_2 und H_2O nebeneinander existieren.

---

1) Siehe das vorige Kapitel.

Soll zwischen beiden Reaktionen Gleichgewicht herrschen, so muss die freie Bildungsenergie des Kohlenoxyd-Wassergases jener des Kohlensäure-Wassergases gleich sein. Es muss also sein:

$$-17550 + 23{,}6\,T + 4{,}58\,T \log. \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2 \cdot p_{CO_2}} =$$

$$= -27950 + 31{,}76\,T + 4{,}58\,T \log. \frac{p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}}.$$

Hieraus ergiebt sich für die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Wassergases von der Temperatur die Gleichung:

$$10400 = 8{,}16\,T - 4{,}58\,T \log. \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}.$$

Hieraus folgt:

$$\log. \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}} = \frac{8{,}16\,T - 10400}{4{,}58\,T}$$

$$= 1{,}782 - \frac{2270}{T},$$

eine Gleichung, die wir zur Beurteilung der Zusammensetzung der vor den Formen gebildeten Gase benutzen können, wenn wir annehmen, dass reiner Kohlenstoff als Brennmaterial benutzt worden sei. Wir haben dann:

t °C.	T	$\frac{2270}{T}$	$\log. \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}} = 1{,}782 - \frac{2270}{T}$	$\frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}$
400	673	3,373	0,409 — 2	0,026
500	773	2,937	0,846 — 2	0,073
600	873	2,600	0,182 — 1	0,15
700	973	2,333	0,449 — 1	0,28
800	1073	2,116	0,666 — 1	0,46
900	1173	1,935	0.847 — 1	0,70
1000	1273	1,783	0,999 — 1	1,00
1100	1373	1,653	0,129	1,35
1200	1473	1,541	0,191	1,56
1300	1573	1,443	0,339	2,18
1400	1673	1,357	0,425	2,66
1500	1773	1,280	0,502	3,18
1600	1873	1,212	0,570	3,71
1700	1973	1,151	0,633	4,30
1800	2073	1,095	0,687	4,86
1900	2173	1,045	0,737	5,46
2000	2273	0,999	0,783	6,07

Wenn auch die hier berechneten Zahlen mit den früher (S. 180) aus den Hahnschen Beobachtungen berechneten nur annähernd übereinstimmen, so zeigen sie doch gleichfalls, dass das Verhältnis $\frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}$ oder $\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}$ mit der Temperatur wächst.

Vergleichen wir hiermit die Zusammensetzung des Gasgemisches, wie es aus den Hahnschen Beobachtungen für das Gleichgewicht berechnet ist, das aus einem Gemenge gleicher Volumina von Kohlensäure und Wasserstoff, beziehungsweise von Kohlenoxyd und Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen resultiert, so finden wir die interessante Thatsache, dass das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ ebenso wie jenes $\frac{H_2O}{H_2}$ mit der Temperatur wächst, d. h. mit anderen Worten, je höher die Temperatur steigt, desto mehr Kohlenoxyd und Wasserdampf, andererseits aber desto weniger Kohlensäure und Wasserstoff wird gebildet werden.[1])

Für den Hochofenprozess ergiebt sich hieraus noch weiter, dass die vor den Formen gebildeten Gase bei gleichem Feuchtigkeitsgehalte der Verbrennungsluft um so wasserstoffärmer ausfallen müssen, bei je höherer Temperatur die Verbrennung erfolgt, oder mit anderen Worten, dass die Erzreduktion durch Wasserstoff — die ja wegen des im allgemeinen ziemlich niedrigen Feuchtigkeitsgehaltes der Luft an und für sich nicht sehr erheblich sein kann — umsoweniger ins Gewicht fällt, je höher die Ofen-

1) Das obige Beispiel zeigt übrigens noch die weitere Thatsache, dass die Summe der gebildeten brennbaren Gase hier von der Temperatur ganz unabhängig ist. In diesem Beispiele ist nämlich $H_2 + CO$ bei allen Temperaturen $= 0{,}500$. Diese Erscheinung, die anfangs allerdings befremdet, ist übrigens ganz natürlich, weil ja nach der Gleichung: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ für jedes Molekül Wasser, das zu Wasserstoff reduziert wird, ein Molekül CO zu CO_2 oxydiert werden muss. Unter diesen Umständen ist also die rein chemische Reduktionsfähigkeit des Gasgemisches (d. i. die Anzahl der reduzierend wirkenden Valenzen) von der Temperatur unabhängig. Da aber die Verbrennungswärmen gleicher Volumina von CO und H_2 praktisch gleichgross sind, muss auch der Heizeffekt des so erhaltenen Gases von der Erzeugungstemperatur unabhängig sein. Natürlich gilt dies nur für ein gegebenes Verhältnis des H_2O- und CO-Gehaltes im ursprünglich vorhandenen Gasgemenge. Bei der Wassergas- (oder richtiger Mischgas-) Erzeugung wird — vorausgesetzt, dass die Temperatur im Generator zur Durchführung des Prozesses hinreicht — dasselbe für ein gegebenes Verhältnis von Luft und Wasserdampf gelten müssen.

temperatur in der Formengegend ist, mit je heisserem Winde man also arbeitet.[1]) Dies stimmt auch mit den früher mitgeteilten Gasanalysen überein.

Damit sind freilich alle Reaktionen, welche bei Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf glühende Kohlen eintreten können, noch nicht erschöpft. Es können nämlich hierbei neben CO, CO_2, H_2 und H_2O auch noch verschieden organische Verbindungen, namentlich Kohlenwasserstoffe wie CH_4, C_2H_4, C_2H_2 u. s. w. gebildet werden. Dass wenigstens die beiden ersten dieser Reaktionen thatsächlich im Hochofen stattfinden, geht aus den Gasanalysen hervor, welche die Existenz von CH_4 und C_2H_4 in den Hochofengasen stets nachweisen; doch treten dieselben nur in relativ geringen Mengen auf. Überdies sind diese Verhältnisse theoretisch noch nicht studiert.

Das letztere gilt auch von der Einwirkung des Stickstoffes auf glühende Kohlen, d. i. von der Cyanbildung, die vermutlich beim Hochofenprozesse eine grössere Rolle spielt, als man heute gewöhnlich annimmt. Die Cyanbildung erfolgt unter Wärmebindung, wird also bei höherer Temperatur energischer erfolgen als bei niederer.

Fünftes Kapitel.

Genauere Berechnung der Bildungsenergien der früher besprochenen Verbindungen.[2])

Die Bodländerschen Bestimmungen der freien Bildungsenergien stützen sich einerseits auf die nur approximative Berechnung Nernsts für die Bildungsenergie der Kohlensäure, die ihrerseits wieder auf die Dissociation der Kohlensäure fusst, die ja, wie wir früher gesehen haben, noch eines eingehenden Studiums harrt; andererseits gehen sie von der Annahme aus, dass die freien Bildungsenergien geradlinige Funktionen der absoluten Temperatur seien, eine Annahme, die ja als erste Annäherung zulässig, aber bestimmt unrichtig ist.

---

1) Im selben Sinne würde auch die Anwendung sauerstoffreicheren Gebläsewindes wirken.

2) Der Inhalt dieses Kapitels stellt eine Ergänzung der vorigen dar.

Aus diesem Grunde hat der Verfasser versucht, die Berechnung dieser Energien auf etwas geänderter Basis durchzuführen. Zunächst wurde hierbei wieder von der Annahme ausgegangen, dass es sich hier um lineare Temperaturfunktionen handle. Bei der Unsicherheit, welche jedoch den Beobachtungen über die Dissociation der Kohlensäure anhaftet, wurde hier von der Knallgaskette ausgegangen.

a) Freie Bildungsenergie des Wasserdampfes.

Nach Bose[1]) beträgt die elektromotorische Kraft der Knallgaskette bei 25° C. 1,139 ± 0,015 Volt. Hieraus folgt als Grösse der freien Bildungsenergie des Wasserdampfes bei 25° C. (1,139 ± 0,015) × 2 × 2311 = 52646,9 cal. Hierbei betragen die Partialdrucke von

Wasserdampf	23,6 mm	= 0,0310 Atm.
Wasserstoff	736,4 „	= 0,9690 „
Sauerstoff	736,4 „	= 0,9690 „

Würden alle diese Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre stehen, so wäre die allgemeine Gleichung für die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes

$$A_{H_2+O} = A_O + aT,$$

befinden sich jedoch die Gase unter einem anderen Drucke, ist also beispielsweise der Druck von

Wasser	p_{H_2O},
Wasserstoff	p_{H_2},
Sauerstoff	p_{O_2},

so wird die bei der Wasserbildung gewinnbare Energie sich um jene Arbeit vergrössern, welche die Ausdehnung des Wasserstoffes und Sauerstoffes von 1 Atm. Druck auf die Drucke p_{H_2} und p_{O_2} entspricht, d. i. um

$$\frac{1}{2} RT ln p_{O_2} + RT ln p_{H_2},$$

während sie sich um die zur Kompression des gebildeten Wasserdampfes von p_{H_2O} auf 1 Atm. Druck erforderliche Arbeit, d. i. um

$$RT ln p_{H_2O}$$

verringert wird. Wir dürfen also als allgemeinen Ausdruck für die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes schreiben:

$$A_{H_2+O} = A_O + aT + RT ln \frac{(p_{O_2})^{1/2}(p_{H_2})}{(p_{H_2O})}.$$

1) Zeitschrift f. anorganische Chemie, **30**, S. 406 (1902).

Setzen wir in diese Gleichung die auf die Knallgaskette bezüglichen Werte ein, so erhalten wir:

$$RT\,ln\,\frac{(0{,}969)^{3/2}}{0{,}031} = 1{,}982\,(273 + 25)\,ln\,\frac{(0{,}969)^{3/2}}{0{,}031}$$
$$= 2029{,}5.$$

Wir haben somit für die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes bei 25° C.:

$$A_0 + aT + 2029{,}5 = 52\,646{,}9 \text{ cal.}$$

und es ist somit

$$A_0 + aT = 50\,617{,}4 \text{ cal.}$$

Andererseits ist aber $A_0 = q_0$. Nun ist die Bildungswärme von 1 Mol Wasserdampf bei 18° C. (291° absolut):

$$q_{291} = 58\,730 \text{ cal.}$$
$$= q_0 + (c_{II} - c_I)\,291,$$

worin c_{II} und c_I die Wärmekapazität des Systems im End- beziehungsweise Anfangs-Zustande darstellt. Setzt man hierin die mittleren spezifischen Molarwärmen der betreffenden Stoffe (nach Le Chatelier) ein, so erhält man:

$$58\,730 = q_0 + (6{,}5 + 0{,}0029 \times 291)\,291 -$$
$$- 1{,}5\,(6{,}5 + 0{,}0006 \times 291)\,291 = q_0 - 776{,}4$$

oder

$$q_0 = 59\,506{,}4 \text{ cal.}$$

Setzen wir diesen Wert in die frühere Gleichung ein, so erhalten wir:

$$A_{298} = 59\,506{,}4 + 298\,a = 50\,617{,}4$$

und somit

$$a = -\,29{,}83.$$

Nun haben wir alle Konstanten berechnet und erhalten somit für die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes bei beliebigen Temperaturen und Drucken:

$$A_{H_2+O} = 59\,506{,}4 - 29{,}83\,T + 4{,}56\,T\log.\,\frac{(p_{H_2})\,(p_O)^{1/2}}{(p_{H_2O})}.$$

b) Freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Wir wollen von dem Gleichgewichte:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

ausgehen, das von Oscar Hahn[1]) eingehend studiert wurde. Die aus seinen Angaben berechneten Werte der Konstanten des isothermen Gleichgewichts stimmen[2]) bis 1100° C. vorzüglich mit den unmittelbar berechneten überein. Aus diesen Konstanten berechnet sich für eine Temperatur von 986° C. (1259° absolut) die Zusammensetzung eines Gasgemenges, das aus gleichen Volumen Kohlensäure und Wasserstoff entstanden ist, zu

0,223	Vol.	CO_2
0,277	„	CO
0,223	„	H_2
0,277	„	H_2O

Addieren wir zu $CO + H_2O = CO_2 + H_2$
die Gleichung $H_2 + O = H_2O$
so erhalten wir $CO + O = CO_2$.

Die Zerlegung des Wassers erfolgt somit auf Kosten der freien Bildungsenergie der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, und Gleichgewicht wird offenbar dann eintreten, wenn die freien Energien beider Reaktionen gleich, wenn also

$$A_{(CO+O)} - A_{(H_2+O)} = O$$

wird. Setzen wir für beide Bildungsenergien die allgemeinen Ausdrücke ein, so erhalten wir:

$$A_{(CO+O)0} + a\,T + 4{,}56\;T\log.\frac{(p_{CO})\,(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})} = A_{(H_2+O)0} +$$

$$+ a'\,T + 4{,}56\;T\log.\frac{(p_{H_2})\,(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})}$$

$$= 59506{,}4 - 29{,}83\;T + 4{,}56\;T\log.\frac{(p_{H_2})\,(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})}$$

oder

$$A_{(CO+O)0} + a\,T = 59506{,}4 - 29{,}83\;T + 4{,}56\;T\log.\frac{(p_{H_2})\,(p_{CO_2})}{(p_{H_2O})(p_{CO})}.$$

Dies giebt für 986° C. (1259° absolut)

1) l. c.

2) Siehe S. 180.

$$A_{(CO+O)0} + a\,T = 59\,506{,}4 - 29{,}83 \times 1259 + 4{,}56 \times 1259\, log. \frac{1}{1{,}54}$$
$$= 21\,949{,}57 \text{ cal.}$$

Wir haben somit nur noch die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes beim absoluten Nullpunkte zu berechnen. Die Verbrennungswärme dieses Gases ist bei 18° C. (291° absolut)

$$68\,600 \text{ cal.} = q_O + (c_{II} - c_I)\,291$$

oder nach Einsetzung der Le Chatelierschen Molarwärmen:

$$68600 = q_O + (6{,}5 + 0{,}0037 \times 291) - 291$$
$$- 1{,}5\,(6{,}5 + 0{,}0006 \times 291)\,291$$
$$= q_O - 710{,}0,$$

woraus folgt:

$$q_O = 69\,310{,}0 \text{ cal.}$$

Es ist also:

$$A_{(CO+O)0} + 1259\,a = 69\,310{,}0 + 1259\,a = 21\,949{,}57,$$

und daher:

$$a = -37{,}62.$$

Hieraus ergiebt sich für die gesuchte freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$$A_{(CO+O)} = 69\,310{,}0 - 37{,}62\,T + 4{,}56\,T\,log. \frac{(p_{CO})\,(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})}.$$

c) Freie Bildungsenergie des Kohlenoxydes aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff.

Zur Berechnung benutzen wir die Studien Boudouards[1]) über das Gleichgewicht

$$2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C.$$

Der Zerfall des Kohlenoxydes in Kohlenstoff und Sauerstoff erfolgt unter Energieaufwand, während die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure unter Freiwerden von Energie sich vollzieht. Es wird somit Gleichgewicht eintreten, wenn

$$A_{CO+O} - A_{C+O} = 0$$

wird. Setzen wir weiter die allgemeinen Ausdrücke für beide Bildungsenergien ein, so finden wir:

---

1) l. c.; siehe S. 45.

$$A_{(CO+O)0} + aT + 4{,}56\,T\,.\,log.\,\frac{(p_{CO})\,(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})}\,A_{(C+O)0} + a'\,T +$$
$$+ 4{,}56\,T\,.\,log.\,\frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})},$$

oder:

$$69310{,}0 - 37{,}62\,T + 4{,}56\,T\,log.\,\frac{(p_{CO})\,(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})} = A_{(C+O)0} + a'\,T +$$
$$+ 4{,}56\,T\,.\,log.\,\frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})},$$

oder endlich:

$$A_{(C+O)0} + a'T = 69\,310{,}0 - 37{,}62\,T + 4{,}56\,T\,log.\,\frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})}.$$

Setzen wird die Boudouardschen Werte für 925° C. (1198° absolut) ein, so erhalten wir:

$$A_{(CO+O)0} + a'\,T = 69\,310{,}0 - 37{,}62 \times 1198 + 4{,}56 \times 1198\,log.\,\frac{(0{,}96)^2}{0{,}04}$$
$$= 31\,684{,}4 \text{ cal.}$$

Wir haben nun noch die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte zu berechnen. Bei 18° C. ist die Bildungswärme des Kohlenoxydes = 29000 Kal. und daher:

$$q_{291} = q_0 + (c_{II} - c_I)\,291 = 29000 \text{ cal.}$$

Das Einsetzen der spezifischen Wärme bietet hier einige Schwierigkeiten, da jene des amorphen Kohlenstoffes nicht genügend bekannt ist. H. Le Chatelier giebt für die Molarwärme der Retortenkohle zwischen 0° C. und 250° C. den Ausdruck:

$$1{,}92 + 0{,}0077\,t.$$

Nehmen wir an, dass dieselbe bis zum absoluten Nullpunkte annähernd demselben Gesetze folgt, so hätten wir:

$$1{,}92 - 2{,}10 + 0{,}0077\,T,$$

was für den absoluten Nullpunkt eine zwar kleine, aber doch negative spezifische Wärme geben würde. Da dies unmöglich ist, wollen wir als annähernden Wert

$$C_0^{\,T} = 0{,}0077\,T$$

setzen, und erhalten dann:

$$29000 = q_0 + (6{,}5 + 0{,}0006\,T)\,T - \tfrac{1}{2}\,(6{,}5 + 0{,}0006\,T)\,T - 0{,}0077\,T^2$$
$$= q_0 + 745{,}8 - 398{,}0$$

und daher:

$$q_0 = 28652{,}2 \text{ cal.}$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung:

$$A_{(C+O)_0} + a\,T = 31684{,}4$$

ein, so erhalten wir:

$$a = 2{,}53.$$

Hieraus ergiebt sich die Gesamtgleichung für die freie Bildungsenergie des Kohlenoxydes zu:

$$A_{C+O} = 28652{,}2 + 2{,}53\,T + 4{,}56\,T\,log.\,\frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})}.$$

d) Freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff.

Durch Addition der beiden Gleichungen $C + O = CO + A_{(C+O)}$

und $CO + O = CO_2 + A_{(CO+O)}$

erhält man $C + O_2 = CO_2 + A_{(C+O_2)}$

Es ist somit:

$$A_{(C+O_2)} = A_{(C+O)} + A_{(CO+O)}$$

$$= 97962{,}2 - 35{,}09\,T + 4{,}56\,T\,log.\,\frac{(p_{O_2})}{(p_{CO_2})}.$$

Fig. 48, Tafel XX stellt die Abhängigkeit der eben entwickelten Bildungsenergien von der Temperatur für den Fall graphisch dar, dass die Drucke der Bestandteile des betrachteten Systems in freiem Zustande alle = 1 seien.

Die Annahme, dass die Änderung der freien Energie eine lineare Funktion der absoluten Temperatur sei, gilt nur dann, wenn die spezifische Wärme der Körper von der Temperatur unabhängig ist. Dies ist jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall, da wir für letztere empirische Gleichungen von der allgemeinen Form

$$c = \alpha + \beta\,T + \gamma\,T^2 + \ldots$$

aufstellen können.

Es ist daher wichtig, die Abhängigkeit der Änderung der freien Energie von der Temperatur näher zu studieren, zu welchem Zwecke wir von der Gleichung [1])

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

1) Siehe das zweite Kapitel.

ausgehen wollen. In derselben ist die Abnahme der Gesamtenergie U, gleich der Wärmeentwicklung der Reaktion q_T, also

$$A - q_T = T\frac{dA}{dT}. \qquad (1)$$

Andererseits ist

$$A = RT.\,lnK + RT[\Sigma n' ln C' - \Sigma n'' ln C''],$$

und daher, wenn man letztere Gleichung differentiert,

$$\frac{dA}{dT} = RlnK + RT\frac{dlnK}{dT} + R\Sigma n' ln C' + RT\frac{d(\Sigma n' ln C')}{dT} - R\Sigma n'' ln C'' - RT\frac{d(\Sigma n'' ln C'')}{dT}.$$

Hierin sind $\Sigma n' ln C'$ und $\Sigma n'' ln C''$ — die ja nach Belieben gewählt werden können — von der Temperatur unabhängig; ihre Differentiale werden daher Null, und wir erhalten somit:

$$\frac{dA}{dT} = RlnK + RT\frac{dlnK}{dT} + R[\Sigma n' ln C' - \Sigma n'' ln C''].$$

Setzen wir diesen Wert, sowie den für A in Gleichung (1) ein, so erhalten wir:

$$RTlnK + RT[\Sigma n' ln C' - \Sigma n'' ln C''] - q_T = RTlnK + RT^2\frac{dlnK}{dT} + RT[\Sigma n' ln C' - \Sigma n'' ln C''],$$

oder:

$$-q_T = RT^2\frac{dlnK}{dT},$$

die bekannte van 't Hoffsche Gleichung, aus welcher sich ergiebt:

$$dlnK = -q_T\frac{dT}{RT^2} \qquad (2)$$

Nun ist

$$q_T = q_0 + (c_{II} - c_I)\,T,$$

und wir haben somit nur mehr den Wert von $(c_{II} - c_I)$ zu ermitteln. Wie schon erwähnt, lassen sich die spezifischen Molekularwärmen der Körper allgemein durch eine empirische Gleichung von der Form:

$$c = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots$$

ausdrücken. Es wird sich somit auch c_{II} und c_I auf die Form

$$c_{II} = \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T^2 + \ldots.$$

und $$c_I = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 + \ldots.$$
bringen lassen müssen, und hieraus ergiebt sich:
$$(c_{II} - c_I) = (\alpha_2 - \alpha_1) + (\beta_2 - \beta_1) T + (\gamma_2 - \gamma_1) T^2 + \ldots.$$

Wir haben somit:
$$q_T = q_0 + (\alpha_2 - \alpha_1) T + (\beta_2 - \beta_1) T^2 + (\gamma_2 - \gamma_1) T^3 + \ldots$$
und erhalten durch Substitution in Gleichung (2):
$$d\,ln\,K = -\frac{[q_0 + (\alpha_2 - \alpha_1) T + (\beta_2 - \beta_1) T^2 + (\gamma_2 - \gamma_1) T^3 + \ldots] dT}{R T^2}$$
$$= -\frac{q_0 dT}{R T^2} - \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{RT} dT - \frac{(\beta_2 - \alpha_1)}{R} dT - \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)}{R} T dT - \ldots$$

Durch Integration erhält man hieraus:
$$ln\,K = \frac{q_0}{RT} - \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{R} ln\,T - \frac{(\beta_2 - \beta_1)}{R} T - \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)}{2R} T^2 - \ldots$$

Multipliziert man beide Seiten der Gleichung mit RT, so hat man (weil $RT\,ln\,K = A$ ist):
$$A_T = q_0 - (\alpha_2 - \alpha_1) T\,ln\,T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 - (\gamma_2 - \gamma_1] \frac{T^3}{2} - \ldots.$$
$$+ RT \times \text{Konst.}$$

Hieraus ergiebt sich zunächst, dass sich der mathematische Ausdruck für die freie Bildungsenergie in der Form:
$$A_T = q_0 + [R \times \text{Konst.} - (\alpha_2 - \alpha_1)\, ln\,T]\, T - (\beta_2 - \beta_1) T^2$$
$$- (\gamma_2 - \gamma_1) \frac{T^3}{2} - \ldots.$$
bringen lassen muss. Setzen wir hierin $T = 0$, so erhalten wir:
$$A_0 = q_0$$
wie schon bekannt. Setzen wir endlich $R \times \text{Konst.} = B$, so können wir schreiben:
$$A_T = A_0 + BT - (\alpha_2 - \alpha_1) T\,ln\,T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 - \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)}{2} T^3 - \ldots$$
$$= A_0 + BT - 2{,}30259\,(\alpha_2 - \alpha_1)\, T\,log.\,T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 -$$
$$- \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2} T^3 - \ldots.$$

Für viele Körper wird dieses letzte Glied = Null, so dass wir diese Gleichung noch weiter vereinfachen können zu:
$$A_T = A_0 + BT - 2{,}30259\,(\alpha_2 - \alpha_1)\, T\,log.\,T - (\beta_2 - \beta_1) T^2.$$

Es bleibt uns nur noch übrig den Wert der Integrations-Konstanten, oder mit anderen Worten den Wert von B zu ermitteln, wozu folgende Angaben dienen können:

Reaktion	$H_2 + O = H_2O$	$CO + O = CO_2$	$C + O = CO$	$C + O_2 = CO_2$
$A_0 = q_0$	59506,4	69310,0	28652,2	97961.2
A_T	50617,4	21949,7	31684,4	55854,2
T	298 = 273 + 25	1259 = 273 + 986	1198 = 273 + 925	1200 = 273 + 927
α_1	1,5 × 6,5	1,5 × 6,5	0,5 × 6,5	6,5
α_2	6,5	6,5	6,5	6,5
$\alpha_2 - \alpha_1$	— 3,25	— 3,25	+ 3,25	0
β_1	0,0009	0,0009	0,0080	0,0083
β_2	0,0029	0,0037	0,0006	0,0037
$\beta_2 - \beta_1$	0,0020	0,0028	— 0,0074	— 0,0046

Die Berechnung ergiebt nun folgendes:

a) Freie Bildungsenergie des Wasserdampfes.

Nach der oben entwickelten Gleichung ist:

$$BT = A_T - A_0 + 2{,}30259\,(\alpha_2 - \alpha_1)\,T.\log.T + (\beta_2 - \beta_1)\,T^2.$$

Setzen wir die Werte für $T = 298$ ein, so erhalten wir:

$$298\,B = 50617{,}4 - 59506{,}4 - 2{,}30259 \times 3{,}25 \times 298\,\log.298 + \\ + 0{,}0020 \times (298)^2$$

und

$$B = -47{,}74.$$

Wir haben somit:

$$A_{H_2+O} = 59506{,}4 - 47{,}74\,T + 7{,}48\,T.\log.T - 0{,}0020\,T^2 + \\ + 4{,}56\,T\log.\frac{(p_{H_2})\,(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})}$$

$$= 59506{,}4 + 7{,}48\,T(\log.T - 6{,}38) - 0{,}0020\,T^2 + \\ + 4{,}56\,T\log.\frac{(p_{H_2})\cdot(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})}.$$

b) Freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Es ist:

$$BT = 21949{,}7 - 69310{,}0 - 2{,}30259 \times 3{,}25\,T\log.T + 0{,}0028\,T^2,$$

oder nach Einsetzen von $T = 1259$:

$$1259\,B = -47360{,}3 - 7{,}48 \times 1259\,\log.1259 + 0{,}0028\,(1259)^2$$

und daher

$$B = -57{,}28.$$

Somit:

$$A_{CO+O} = 69310{,}0 - 57{,}28\,T + 7{,}48\,T.\log.T - 0{,}0028\,T^2 + $$
$$+ 4{,}56\,T\log.\frac{(p_{CO}).(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})}.$$
$$= 69310{,}0 + 7{,}48\,T(\log.T - 7{,}66) - 0{,}0028\,T^2 +$$
$$+ 4{,}56\,T.\log.\frac{(p_{CO})(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})}.$$

c) Freie Bildungsenergie des Kohlenoxydes.

Wir haben:

$$BT = 31684{,}4 - 28652{,}2 + 2{,}30259 \times 3{,}25\,T.\log.T - 0{,}0074\,T^2$$
$$= 3032{,}2 + 7{,}48\,T\log.T - 0{,}0074\,T^2$$

oder für $T = 1198^0$:

$$1198\,B = 3032{,}2 + 7{,}48 \times 1198 \times 3{,}0785 - 0{,}0074\,(1198)^2$$

und daher

$$B = 16{,}7.$$

Hieraus folgt:

$$A_{C+O} = 28652{,}2 + 16{,}7\,T - 2{,}3059 \times 3{,}25\,T.\log.T + 0{,}0074\,T^2 +$$
$$+ 4{,}56\,T.\log.\frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})}$$
$$= 28652{,}2 + 16{,}7\,T - 7{,}48\,T\log.T + 0{,}0074\,T^2 +$$
$$+ 4{,}56\,T\log.\frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})}$$
$$= 28652{,}2 + 7{,}48\,T(2{,}23 - \log.T) + 0{,}0074\,T^2 +$$
$$+ 4{,}56\,T\log.\frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})}.$$

d) Freie Bildungsenergie der Kohlensäure aus amorpher Kohle und Sauerstoff.

Es ist:

$$BT = 55854{,}2 - 97962{,}2 - 0{,}0046\,T^2$$
$$= -42108{,}0 - 0{,}0046\,T^2,$$

oder für $T = 1200$:

$$B = -40{,}61,$$

und daher:

$$A_{C+O_2} = 97962{,}2 - 40{,}61\,T + 0{,}0046\,T^2 + 4{,}56\,T\log.\frac{(p_{O_2})}{(p_{CO_2})}.$$

Fig. 49, Taf. XX giebt die so berechneten Bildungsenergien in graphischer Darstellung, wobei die Partialdrucke sämtlicher reagierenden Stoffe im freien Zustande = 1 gesetzt wurden. Es ist interessant, dass die Bildungsenergie der Kohlensäure aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff bei 4410° (absolut) ein Minimum erreicht.

Sechstes Kapitel.

Veränderungen des Gasstromes im oberen Teile des Ofenschachtes.

Wenn wir nun die Veränderungen betrachten, welche die Gase beim Aufwärtsströmen im oberen Teile des Ofenschachtes erleiden, so wollen wir vorläufig ganz von den Einwirkungen absehen, die durch vorhandene Oxyde u. s. w. auf den Gasstrom ausgeübt werden, und nur die Wechselwirkungen zwischen Gas und Kohle betrachten.

Gehen wir zunächst von der Annahme aus, dass diese Gase einzig und allein durch die Einwirkung von trockener Luft auf die glühenden Kohlen entstanden seien, so bestehen sie nach dem früher Gesagten (wenn wir von der Cyanbildung absehen) im Formenniveau praktisch nur aus Kohlenoxyd und Stickstoff. Sie müssen also enthalten:

$$\frac{2 \times 21}{100 + 21} = 34{,}71 \text{ Volumproz. Kohlenoxyd, und}$$

$$\frac{79}{100 + 21} = 65{,}29 \quad \text{,,} \quad \text{Stickstoff}$$

Summe = 100,00 Volumproz.

Indem die Gase nach aufwärts strömen und mit der kälteren, nach abwärts sinkenden Gicht in Berührung kommen, kühlen sie sich ab, und hierbei zerfällt das Kohlenoxydgas in Kohlenstoff und Kohlensäure, entsprechend der Gleichung:

$$2\,CO \rightleftarrows CO^2 + C.$$

Es ist dies, wie wir gesehen haben,[1]) eine umkehrbare Reaktion, die zu einem Gleichgewichte führt, das von der Temperatur

1) Seite 35 ff.

und dem Drucke abhängt, und zwar ist diese Abhängigkeit gegeben durch die Gleichung:

$$500 \int Q \frac{dT}{T^2} + (N'' - N') \, l P + l \, \frac{(C_{CO})^2}{(C_{CO_2})} = l . 22$$

(wenn wir die Reaktion $CO^2 + C = 2\,CO$ zu Grunde legen).

Ausgehend von dem Zusammenhange der trockenen Luft:

21 Volumproz. Sauerstoff und
79 „ Stickstoff

(also rund 20 Volumenproz. Sauerstoff) haben wir früher $P = 0{,}2$ Atm. gesetzt und diesen Wert zur Berechnung der Gaszusammensetzung benutzt. Dies ist jedoch nicht ganz richtig. Der Druck P, den wir hier in Rechnung setzen müssen, ist nämlich keineswegs dem Partialdrucke des Sauerstoffes in der Verbrennungsluft gleich, sondern er ist gleich der Summe der Partialdrucke des Kohlenoxydes und der Kohlensäure nach Eintritt des Gleichgewichtes. Ist nun Kohlenoxyd und Stickstoff vorhanden, wie das in der Formenebene der Fall ist, so haben wir nach obigem den Druck $P = 0{,}347$ Atm.; würde hingegen das Kohlenoxyd gänzlich in Kohlensäure und Kohlenstoff zerfallen, so wäre $P = 0{,}21$ Atm. Dies sind die Grenzwerte, zwischen welchen P schwanken kann.

Setzen wir die Gesamtmenge des ursprünglich (d. i. in der Formenebene) vorhandenen Kohlenoxydes (34,71 Volumenproz.) gleich 1, und jenen Teil desselben, welcher bei der im oberen Teile des Ofenschachtes infolge der dort herrschenden niederen Temperatur unter Abscheidung von Kohlenstoff in Kohlensäure umgewandelt werden kann $= x$, so beträgt die Gaszusammensetzung offenbar:

Stickstoff	79	Volumteile
Kohlenoxyd	$42(1 - x)$	„
Kohlensäure	$21\,x$	„
Zusammen	$121 - 21\,x$	Volumteile

oder auf ein Volumen des Gasgemenges

Stickstoff	$\frac{79}{121 - 21\,x}$	Volumteile
Kohlenoxyd . . .	$\frac{42(1 - x)}{121 - 21\,x}$	„
Kohlensäure . . .	$\frac{21\,x}{121 - 21\,x}$	„
Summe	1,000	Volumteile

Es wird somit:

$$P = \frac{42\,(1 - x) + 21\,x}{121 - 21\,x}$$

$$= \frac{21\,(2 - x)}{21\,(5.762 - x)}$$

$$= \frac{2 - x}{5{,}762 - x}$$

Führt man die Division aus, so erhält man:

$$P = 0{,}347 - 0{,}113\,x - 0{,}01962\,x^2 - \ldots.$$

Da x unter allen Umständen kleiner als 1 sein muss, x^2 also noch kleiner wird, kann man das dritte Glied: $0{,}01962\,x^2$ ohne erheblichen Fehler vernachlässigen, und erhält so:

$$P = 0{,}347 - 0{,}113\,x.$$

Weil ferner für unsere Zwecke angenäherte Werte genügen, können wir x aus der für $P = 0{,}2$ Atm. berechneten Tabelle[1]) ableiten. Es ist nämlich:

$$x = \frac{2\,CO_2}{CO + 2\,CO_2},$$

und wir erhalten daher:

Temperatur in °C.	x	Temperatur in °C.	x
450	> 0,990	750	0,191
500	0,935	800	0,139
550	0,862	850	0,044
600	0,739	900	0,019
650	0 556	950	0,012
700	0,363	1000	0,005
		1050	0,002

Hieraus ergeben sich für P folgende angenäherte Werte:

Temperatur in °C.	P in Atm.	Temperatur in °C.	P in Atm.
450	< 0,235	750	0,325
500	0.241	800	0,331
550	0,250	850	0,342
600	0,263	900	0,345
650	0,284	950	0,346
700	0,306	1000	0,346
		1050	0,347

1) Seite 55.

Durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichgewichtsgleichung kann man nun $\frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}}$ berechnen; doch wollen wir zu diesem Zwecke die Gleichung vereinfachen, indem wir statt der natürlichen, gemeine Logarithmen einsetzen. Wir erhalten dann:

$$500 \int Q \frac{dT}{T^2} + 2{,}30259\, log.\, P + 2{,}30259\, log. \frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}} = 2{,}30259\, log.\, K$$

oder:

$$log. \frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}} = log.\, K - log.\, P - 217 \int Q \frac{dT}{T^2},$$

worin wir noch $l K = 22$, also $log.\, K = 9{,}5544$ setzen können, so dass wir schliesslich haben:

$$log. \frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}} = 9{,}5544 - log.\, P - 217 \int Q \frac{dT}{T^2}$$

$$= 9{,}5544 + 217 \frac{Q}{T} - log.\, P.$$

Wir erhalten so:

Temperatur t °C.	Druck P Atm.	$9{,}5544 + 217 \frac{Q}{T}$	$- log.\, P$	$log. \frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}}$	$\frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}} = K_t$
500	0,241	— 2,4437	0,6180	0,0743 — 2	0,01187
600	0,263	— 1,2153	0,5800	0,3647 — 1	0,2316
700	0,306	— 0,2605	0,5143	+ 0,2538	1,794
800	0,331	+ 0,4955	0,4802	0,9757	9,456
900	0,345	+ 1,1044	0,4622	1,5666	36,86
1000	0,346	+ 1,6007	0,4609	2,0616	115,2

Setzen wir nun zunächst $C_{CO} + C_{CO_2} = 1$, so haben wir

$$C_{CO_2} = 1 - C_{CO}$$

und somit

$$(C_{CO})^2 = K_t\,(1 - C_{CO})$$

und

$$C_{CO} = -\frac{K_t}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{K_t^{\,2} + 4 K_t}$$

Hieraus berechnet sich dann die in 1 Volum des Gemisches von Kohlensäure und Kohlenoxyd enthaltene Sauerstoffmenge und das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ sowie (weil 21 Moleküle dieses Sauerstoffes auf 79 Moleküle Stickstoff kommen müssen) die Zusammensetzung der Gase selbst.

Temperatur in °C.	In 1 Volum $CO_2 + CO$ sind enthalten Volum			$\frac{CO_2}{CO}$	Gaszusammensetzung in Volumproz.		
	CO_2	CO	O_2		CO_2	CO	N_2
500	0,8968	0,1032	0,9444	8,69	19,69	2,28	78,03
600	0,6209	0,3791	0,8105	1,64	15,33	9,37	75,30
700	0,2920	0,7080	0,6510	0,412	8,48	20,52	71,00
800	0,0880	0,9120	0,5440	0,0965	2,90	29,93	67,17
900	0,0257	0,9743	0,5129	0,0264	0,88	33,26	65,86
1000	0,0085	0,9915	0,5042	0,00857	0,29	34,23	65,48

Diese Daten sind in Fig. 50, Tafel XX graphisch dargestellt. Bei dieser Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlensäure wird fester Kohlenstoff abgeschieden, dessen Menge (ausgedrückt in Prozenten des vor den Formen vergasten Kohlenstoffes) sich wie folgt berechnet:

Temperatur in °C.	Ausgeschiedener fester Kohlenstoff in Proz. des vor den Formen vergasten Kohlenstoffes
500	47,29
600	38,30
700	22,60
800	8,09
900	2,51
1000	0,84

Auch diese Werte sind in Fig. 50 graphisch dargestellt.

Der eben besprochene Vorgang ist für den Hochofenprozess nicht günstig, weil hierdurch einerseits die reduzierende Kraft des Gases verringert, andererseits aber ein Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffes mit dem Gichtstaube ungenützt dem Hochofen entzogen wird. Weiter wird aber dieser feste Kohlenstoff nicht nur auf, sondern auch innerhalb der gegichteten Erzstücke abgelagert. Letztere schwellen daher auf und zerfallen schliesslich zu Pulver, das mit der abgeschiedenen Kohle gemischt ist. Auf diese Weise werden die Zugverhältnisse im Hochofen in ungünstiger Weise beeinflusst. Werden eisenoxydhaltige feuerfeste Ziegel zum Hochofenbau benutzt, so kann es geschehen, dass diese mit der Zeit von Kohlenstoff durchsetzt werden, und endlich zerfallen.

In Wirklichkeit ist der Zerfall des Kohlenoxydes in Kohlensäure und Kohle nicht so bedeutend, als wir oben berechnet haben, da der Gleichgewichtszustand — auf den sich ja unsere Rechnung bezog — in der Hochofenpraxis nicht erreicht werden kann. Die

Zersetzung des Kohlenoxydes erfordert nämlich eine gewisse Zeit und kann deshalb nicht bis zur Erreichung des Gleichgewichtes fortschreiten, weil die aufströmenden Gase nicht lange genug in jeder Temperaturzone verharren. Überdies ist zwar die Geschwindigkeit des aufsteigenden Gasstromes in den verschiedenen Ofenquerschnitten ziemlich konstant, aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenoxydzersetzung nimmt mit der Temperatur rasch ab, und so wird die thatsächliche Zerlegung von Kohlenoxyd um so mehr hinter der theoretischen zurückbleiben, je kältere Ofenzonen der Gasstrom erreicht.

Die Verhältnisse werden auch für den Betrieb um so günstiger werden, mit je grösserer Geschwindigkeit die Gase aufsteigen, je niederer der oberste Teil des Ofenschachtes ist, und je rascher und stärker die Ofentemperatur gegen die Gicht hin abnimmt. In diesem Sinne wirkt also ebensowohl das Einbringen einer wasser- und karbonathaltigen Beschickung, als der Mangel eines Rauhschachtes günstig, weil dadurch eine stärkere Abkühlung des obersten Ofenschachtteiles hervorgerufen wird.

Bei höherer Temperatur (also innerhalb der Reduktionszone) wirkt auch die Sauerstoffabgabe von seiten des Erzes günstig, weil hierdurch das vorhandene CO zu CO_2 oxydiert, also die Gaszusammensetzung dem Gleichgewichtszustande in nutzbarer Weise genähert wird.

Siebentes Kapitel.

Veränderungen, welche die Beschickung im obersten Teile des Hochofens erleidet.

Im obersten Teile des Hochofens verliert die Beschickung zunächst die hygroskopische Feuchtigkeit, dann in den tieferen Partien das Hydratwasser und die Kohlensäure. Dort, wo neben Holzkohlen oder Koks auch rohe Brennstoffe vergichtet werden, kommt hierzu noch die trockene Destillation derselben; doch wollen wir, da dieser Fall nur selten eintritt, hiervon absehen.

Wir wollen nun diese einzelnen Vorgänge der Reihe nach besprechen.

a) Verdampfen der Feuchtigkeit.

Das Wasser beginnt bekanntlich unter Atmosphärendruck bei 100° C. (373° absolut) zu sieden, d. h., die Dampfspannung des Wassers wird bei dieser Temperatur gleich einer Atmosphäre. Die latente Verdampfungswärme beträgt unter diesen Umständen

pro 1 kg . . . . . 606,5 Cal. (Régnault),

die gesamte Verdampfungswärme des Wassers, λ, d. i. jene Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 0° C. in Dampf von t° C. zu verwandeln, ist offenbar gleich der Summe von Flüssigkeitswärme q und Verdampfungswärme r. Erstere verwandelt 1 kg Wasser von 0° C. in Wasser von t° C., letztere 1 kg Wasser von t° C. in Dampf von t° C. Es ist also

$$\lambda = q + r.$$

Nach Régnault ist nun

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\, t \text{ Cal.}$$

und

$$q = t + 0{,}00002\, t^2 + 0{,}0000003\, t^3 \text{ Cal.}$$

Somit beträgt die Verdampfungswärme bei t° C.

$$r = \lambda - q = 606{,}5 - 0{,}695\, t - 0{,}00002\, t^2 - 0{,}0000003\, t^3 \text{ Cal.}$$

Beziehen wir diese Ausdrücke auf Mole (Grammmoleküle) Wasser statt auf 1 kg, so erhalten wir:

Gesamtverdampfungswärme $= 50891{,}7 + 5{,}49\, t$ cal.
Flüssigkeitswärme $= 18\, t + 0{,}00036\, t^2 + 0{,}0000054\, t^3$ cal.
Verdampfungswärme $= 50891{,}7 - 12{,}51\, t - 0{,}00018\, t^2 - 0{,}0000054\, t^3$ cal.

Die Verdampfungswärme r lässt sich noch weiter zerlegen in die zur Disgregation verwendete Wärme, d. i. in die innere latente Wärme ϱ und in die zur Verrichtung der äusseren Arbeit aufgewendete Wärme Apu d. h., es ist

$$r = \varrho + A \,.\, p \,.\, u$$

und

$$\lambda = q + \varrho + A \,.\, p \,.\, u.$$

Ferner ist das spezifische Volum ein Kilogramm Dampf in Litern, d. i. das Dampfvolum, welches aus 1 Volum Wasser gebildet wird, nach dem Boyle Gay-Lussacschen Gesetze $= 4{,}543 \,.\, \frac{273 + t}{p} = 4{,}543\, \frac{T}{p}$ worin p den Druck in Atmosphären bedeutet.

Bezeichnet man mit Zeuner das spezifische Volum des Wassers (d. i. das Volum von 1 kg Wasser $= 0{,}001\ m^3$) mit σ, das spezifische Volum des Dampfes aber mit δ, so ist

$$u = \delta - \sigma = \delta - 0{,}001.$$

Für ϱ hat Zeuner die empirische Gleichung:

$$\varrho = 575{,}40 - 0{,}791\ t$$

aufgestellt, woraus folgt:

$$Apu = \lambda - q - \varrho = 606{,}5 - 0{,}695\ t - 0{,}00002\ t^2 - 0{,}0000003\ t^3 -$$
$$- (575{,}40 - 0{,}791\ t) = 31{,}10 + 1{,}096\ t - q.$$

Clausius stellt für die latente Verdampfungswärme des Wassers bei der Temperatur t die sehr gut passende Formel

$$r = 607 - 0{,}708\ t$$

auf, während er für das Volum v, welches 1 kg gesättigter Wasserdampf bei der absoluten Temperatur T einnimmt, hat:

$$v = \frac{424 \cdot r}{T\varrho} + 0{,}001,$$

wobei ϱ die der Siedetemperatur entsprechende Spannungsdifferenz für 1° C. ist.

Setzt man hier für r den Clausiusschen Wert ein, so erhält man

$$\delta = \frac{424\,(607 - 0{,}708\,t)}{T\varrho} + 0{,}001$$

oder, wenn man durchaus mit absoluten Temperaturen rechnet:

$$\delta = \frac{424\,(413{,}716 - 0{,}708\ T)}{T\varrho} + 0{,}001$$
$$= \frac{175415{,}58 - 300{,}19\ T}{T\varrho} + 0{,}001.$$

Bekanntlich hängt der Siedepunkt des Wassers von dem Drucke ab, unter welchem sich derselbe befindet. Der Zusammenhang zwischen Druck und Siedetemperatur ist durch die bekannte Clapeyron-Clausiussche Gleichung

$$\frac{r}{u} = AT\frac{dp}{dt}$$

gegeben, in welcher die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie früher haben. Setzen wir die betreffenden Werte für Wasser, nämlich:

$$r = 607 - 0{,}708\ t$$
$$= 413{,}716 - 0{,}708\ T$$
$$u = \delta - \sigma = \delta - 0{,}001$$

Fig. 46. Freie Energie einiger Reaktionen (amorphe Kohle).

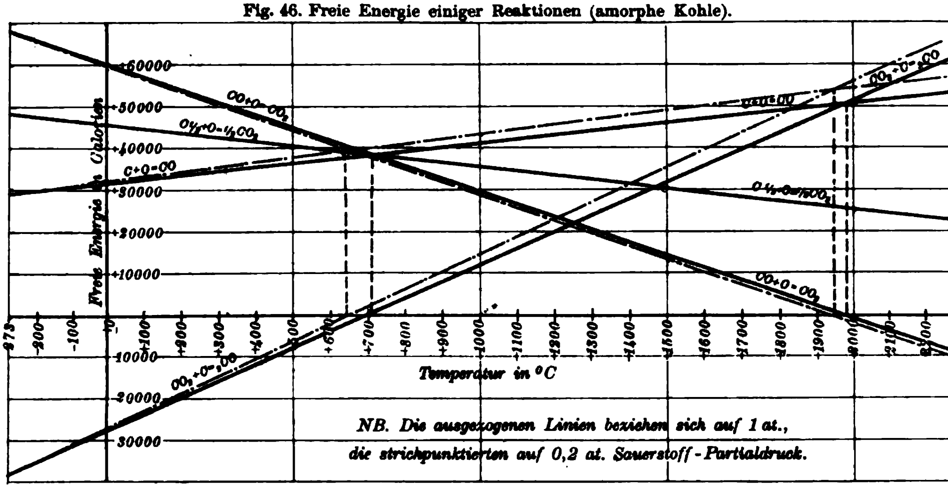


Fig. 48.
Freie Bildungsenergie
einiger Reaktionen (amorpher Kohlenstoff).

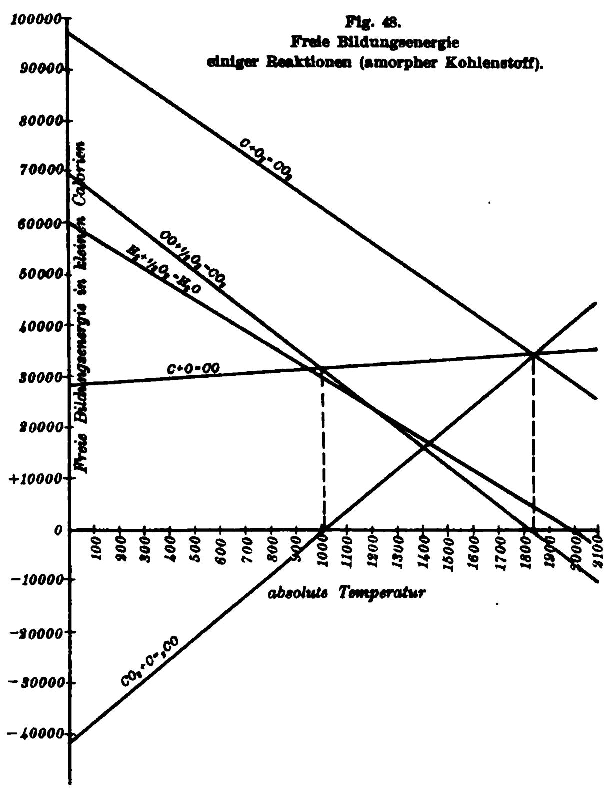
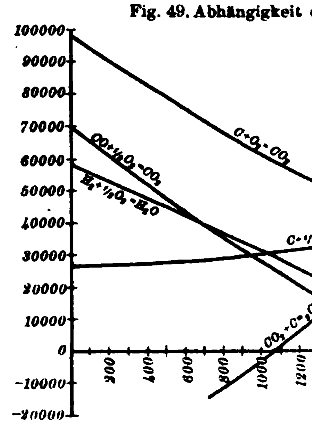
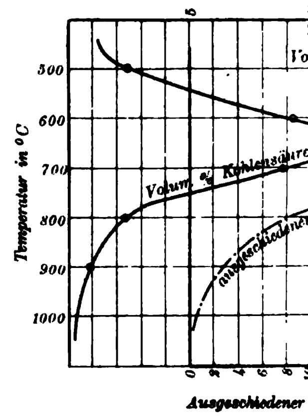


Fig. 49. Abhängigkeit d

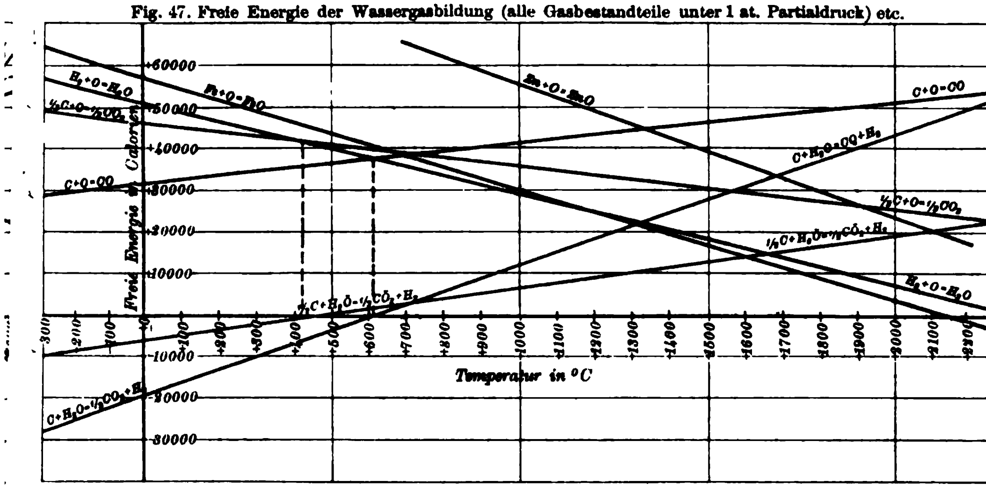




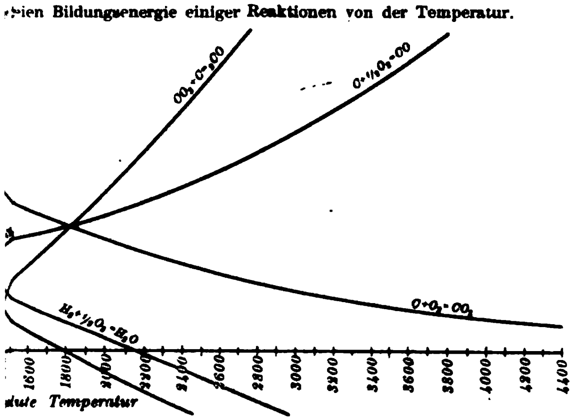
Verlag von Arthur Felix in Leipzig.

Tafel XX.

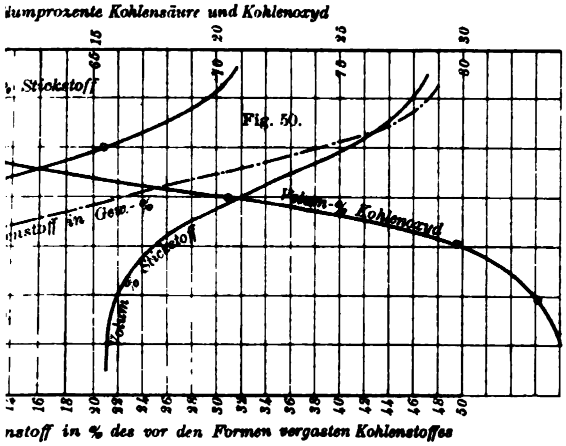
Fig. 47. Freie Energie der Wassergasbildung (alle Gasbestandteile unter 1 at. Partialdruck) etc.



…bien Bildungsenergie einiger Reaktionen von der Temperatur.



…lumprozente Kohlensäure und Kohlenoxyd



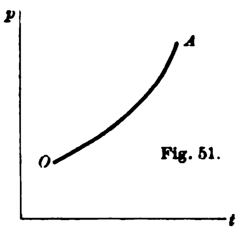
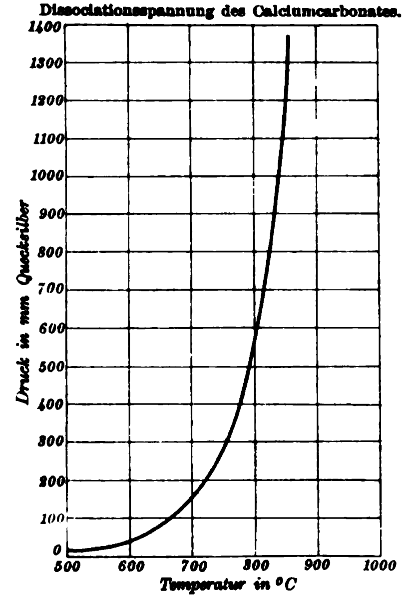


Fig. 51.

Fig. 52.
Dissociationsspannung des Calciumcarbonates.



Techn.-art. Anst. von Alfred Müller in Leipzig.

ein, so erhalten wir

$$\frac{413{,}716 - 0{,}708\,T}{\delta - 0{,}001} = A\,T\,\frac{dp}{dT}.$$

Setzt man hierin nach dem Boyle Gay Lussacschen Gesetze

$$\delta = 4{,}548\,\frac{273 + t}{p}$$

$$= 4{,}543\,\frac{T}{p},$$

so erhält man schliesslich

$$\frac{413{,}716 - 0{,}708\,T}{4{,}543\,T - 0{,}001\,p} = A\,T\,\frac{dp}{dT}.$$

Vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre kommen wir zu folgendem Ergebnis:

Wenn wir in ein geschlossenes Gefäss Wasser bringen, so wird im allgemeinen ein Teil desselben verdampfen, und zwar so lange, bis der Partialdruck des Wasserdampfes der Dampftension des flüssigen Wassers bei der Beobachtungstemperatur gleich ist. Bestimmen wir die Beziehungen zwischen Temperatur und Gleichgewichtsdruck auf empirischem Wege, so können wir dieselben graphisch durch die Kurve OA, Fig. 51 Tafel XX, darstellen. Es ist dies eine Kurve, die mit wachsender Temperatur immer steiler ansteigt, und die einerseits begrenzt ist durch den Punkt O, wo das flüssige Wasser erstarrt, andererseits aber durch den kritischen Punkt A, wo die flüssige und die gasförmige Phase identisch werden. In letzterem Punkte erhalten nicht allein p und t, sondern auch die Dichte für beide Phasen den gleichen Wert, und die Verdampfungswärme wird gleich Null.

Um einen mathematischen Ausdruck für diese Beziehungen zu finden, wollen wir bedenken, dass nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie die von einem Körpersystem bei seiner Abkühlung von der Temperatur $T + dT$ auf T abgegebene Wärmemenge Q in maximo an äusserer Arbeit leisten kann:

$$\frac{Q\,dT}{T} = dL.$$

In unserem Falle ist Q die latente Verdampfungswärme des Wassers, während die Arbeit L gleich dem Produkte aus der beim Verdampfen eintretenden Volumsvergrösserung und dem zu überwindenden Drucke sein wird. Nennen wir das Volum des

verdampften Wassers V'', die des flüssigen V' und bezeichnen wir den Druck mit p, so ist offenbar

$$L = (V'' - V')p$$

und somit

$$\frac{Q\,dT}{T} = (V'' - V')\,dp$$

oder

$$\frac{Q}{V'' - V'} = T\frac{dp}{dT}$$

ein Ausdruck, der mit der früher gegebenen Clapeyron-Clausiusschen Gleichung[1]) identisch ist, wenn wir $Q = r$ und $V'' - V = u$ setzen und die Arbeit $(V'' - V')\,dp$ in Wärmemass ausdrücken.

Nun ist aber auch[2]) nach den Lehren der physikalischen Chemie:

$$\frac{Q_T\,dT}{T} = R\,T\,d\ln K,$$

worin K die Konstante des isothermen Gleichgewichtes darstellt, oder

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{Q_T}{R\,T^2},$$

d. h. der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist von der Reaktionswärme abhängig und eine Funktion der absoluten Temperatur.

Um aus $\frac{1}{R\,.\,T}\cdot\frac{Q_T}{T}$ den Betrag der betreffenden Änderung für ein bestimmtes Temperaturintervall zu finden, müssen wir diese Gleichung zwischen den fraglichen Temperaturgrenzen integrieren. Dies ist aber nicht so einfach, weil Q von der spezifischen Wärme der reagierenden Substanzen abhängt. Gewöhnlich wird die Reaktionswärme innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalles konstant angenommen; aber ein solcher Vorgang beschränkt die Anwendung bedeutend und lässt im allgemeinen viel zu wünschen übrig, weshalb hier ein anderer Weg eingeschlagen werden soll.

Die bei der absoluten Temperatur T absorbierte Reaktionswärme Q_T, welche die Energiedifferenz der reagierenden Systeme

---

1) Seite 208.

2) Wir folgen hier einer Arbeit von J. E Trevor und F. J. Kortright, On chemical Equilibria as Temperature-Functions (Am. Chem. Jour. XVI, 1894, S. 611).

darstellt, ist die bei einer beliebig gewählten Normaltemperatur T_0 auftretende Wärme Q_0, für jeden Grad vermehrt um den Überschuss der gesamten Molekularwärmen des Endsystems über jene des Anfangssystems, oder:

$$Q_T = Q_0 + (c_{II} - c_I)(T - T_0).$$

Setzt man diesen Wert in die früher entwickelte van't Hoffsche Gleichung ein, so erhält man:

$$d\,ln K = \frac{Q_0}{R} T^{-2} dT + \frac{c_{II} - c_I}{R} (T - T_0) T^{-2} dT$$

oder

$$\int_{K_1}^{K_2} d\,ln K = \frac{Q_0 - T_0 (c_{II} - c_I)}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} . dT + \frac{(c_{II} - c_I)}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-1} dT,$$

wobei Trevor und Kortright die immerhin annähernde Annahme machen, dass die Differenz der spezifischen Wärmen innerhalb weiterer Temperaturgrenzen konstant sein.

Die Integration giebt dann:

$$l.n \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_0 - T_0 (c_{II} - c_I)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \\ + \frac{(c_{II} - c_I)}{R} . l.n \frac{T_2}{T_1}$$

oder für die Reaktionswärme:

$$Q_T = \frac{T_1 . T_2}{T_2 - T_1} \left(R ln \frac{K_2}{K_1} - (c_{II} - c_I) ln \frac{T_2}{T_1} \right) + T (c_{II} - c_I). \quad (1)$$

Nun ist für das Gleichgewicht:

Flüssigkeit $\rightleftarrows$ Dampf

die Gleichung der Reaktionsisotherme

$$K = \frac{c}{C},$$

worin c und C die Konzentrationen von Dampf und Flüssigkeit darstellen. Nach dem Boyle Gay-Lussacschen Gesetze ist aber

$$pv = RT,$$

also

$$v = \frac{RT}{p}.$$

Es ist daher die molekulare Konzentration c des gesättigten Dampfes seinem Dampfdrucke direkt, der absoluten Temperatur aber umgekehrt proportional, oder

$$c = \frac{p}{T} \times \text{Konst.},$$

und, da wir die Konzentrationen des flüssigen Wassers annähernd konstant annehmen können, auch

$$K = \frac{p}{T} \times \text{Konst.}$$

Man erhält also:

$$\ln K = \ln \frac{p}{T} + \ln . \text{Konst.}$$

und

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{\frac{p_2}{T_2}}{\frac{p_1}{T_1}}$$

$$= \ln \frac{p_2 . T_1}{p_1 . T_2}.$$

Die Gleichung (1) gilt für jedes Temperaturintervall; wir wollen im folgenden 50° und 100° C. wählen. Die genauesten Daten für Dampfspannung und spezifische Wärme bei konstantem Volum sind in diesem Falle:

$T_1 = 323^0$	$T_2 = 373^0$
$p_1 = 91{,}98$ mm Quecksilber	$p_2 = 760$ mm
$c_1 = 18 \times 1{,}02$ cal. (Mittel)	$c_{II} = 18 \times 0{,}47$
$c_{II} - c_I = -9{,}90$ cal.	

Durch Substitution in (1) erhält man dann:

$$Q_0 = 10201 \text{ cal.}$$

als Verdampfungswärme von 1 Mol Wasser bei 0° C. und konstantem Volum. Addiert man hierzu die Volumsenergie von 1 Mol expandierendem Dampf:

$$pv = RT = 546 \text{ cal.},$$

so erhält man

$$\varrho_0 = 10201 + 546 = 10747 \text{ cal.},$$

während die zwei in den letzten Jahren ausgeführten experimentellen Bestimmungen (in 0° calorien ausgedrückt) ergaben:

Dieterici . . . . 10742 cal.
Hartrog und Harker . . . . 10722 „

Betrachten wir nochmals die Gleichung:

$$\frac{Q\,d\,T}{T} = (V'' - V')\,dp,$$

und nehmen wir an, dass die Volumdifferenz $V'' - V'$ gerade der Verdampfung von 1 Mol flüssigem Wasser entspreche, so ist nach dem Boyle Gay-Lussacschen Gesetze

$$(V'' - V')\,p = R\,T$$

und daher

$$V'' - V' = \frac{R\,T}{p}.$$

Wir können daher obige Gleichung auch schreiben:

$$\frac{Q\,d\,T}{T} = R\,T\,\frac{dp}{p}$$

oder

$$dl\,.\,np = \frac{Q\,d\,T}{R\,T^2}$$

oder, wenn wir integrieren:

$$lnp = -\frac{Q}{R\,T} + \text{Konst.}$$

als Ausdruck für die Dampftension.

Wollen wir hierfür einen genauen Ausdruck finden, so setzen wir

$$Q_T = Q_0 + (c_{II} - c_I)\,T$$

oder, weil

$$c_{II} = 7{,}00 + 0{,}00287\ T$$

und

$$c_I = 18 \times 1{,}02 = 18{,}36$$

ist, haben wir

$$dlnp = \frac{Q_0 - (11{,}36 - 0{,}00287\ T)\ T\,d\,T}{R\,T^2}.$$

Die Integration dieses Ausdruckes liefert dann:

$$lnp = -\frac{Q_0}{R\,T} - \frac{11{,}36}{R}\,.\,l\,.\,n\,T + 0{,}00287\ T + \text{Konst.}$$

b) Austreiben des Krystall- und Hydratwassers.

Wir sind früher zu der Gleichgewichtsgleichung

$$dlnp = \frac{Q\,d\,T}{R\,T^2}$$

gelangt. Vergleichen wir dieselbe mit der gewöhnlichen Form der van'tHoffschen Gleichung

$$d\,ln\,K = \frac{Q\,d\,T}{RT^2},$$

so finden wir, dass

$$p = K$$

ist, d. h. dass beim isothermen Gleichgewichte zwischen Wasser und Wasserdampf, d. i. bei der Verdampfung des Wassers bei bestimmter Temperatur p konstant wird, oder mit anderen Worten, dass die Verdampfung dann aufhört, wenn der Dampfdruck einen gewissen, für jede bestimmte Temperatur konstanten Wert erreicht hat.

Dasselbe Gesetz gilt auch hier, wobei jedoch Q jene Wärmemenge ausdrückt, welche beim Freiwerden von 18 g Wasserdampf beim Drucke p und der Temperatur T absorbiert wird, wobei also auch die auf Volumsvergrösserung bei Bildung des Wasserdampfes verbrauchte Arbeit $pv = RT$ eingerechnet ist.

Wird ein krystallwasserhaltiges Salz bei konstanter Temperatur entwässert, indem man nach erreichter Maximaltension einen Teil des Dampfes entführt, so stellt sich in normalen Fällen diese Maximaltension so lange wieder her, als noch überhaupt Krystallwasser vorhanden ist. Dies gilt auch bei vielen Hydraten. Anders liegt jedoch die Sache, wenn bei der Entwässerung andere, wasserärmere Hydrate oder krystallwasserärmere Salze gebildet werden. In diesem Falle ändert sich die Dampftension sprungweise von einem Hydrate zum andern. Die uns hier interessierenden Hydrate sind leider noch nicht in dieser Richtung untersucht worden, so dass wir uns hier auf diesen Hinweis beschränken müssen.

c) Austreiben der Kohlensäure aus den Carbonaten.

Bei höheren Temperaturen zerfällt der kohlensaure Kalk nach der Gleichung:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

Wenden wir hierauf das Massengesetz an, so erhalten wir

$$K = \frac{C_{CaO} \, . \, C_{CO_2}}{C_{CaCO_3}}.$$

oder

$$l\,K = l\,C_{CaO} + l\,C_{CO_2} - l\,C_{CaCO_3}.$$

Die Konzentrationen des CaO- und $CaCO_3$-Dampfes in der Gasphase müssen einen bestimmten Maximalwert erreichen, und können daher als Konstante auf die linke Seite der Gleichung

gebracht werden; überdies sind sie gewiss so ausserordentlich klein, dass hierdurch der Wert von K nur unmerklich verändert wird, so dass man sie ganz vernachlässigen kann. Man erhält somit:

$$C_{CO_2} = K,$$

also ein Ausdruck, der den vorigen völlig analog ist. Ebenso wie früher können wir auch hier statt der Konzentration den Partialdruck einsetzen und erhalten:

$$p_{CO_2} = K.$$

H. Le Chatelier[1]) hat die Dissociation des Calciumcarbonates studiert, und folgende Resultate erhalten:

t °C.	p in mm Hg	t °C.	p in mm Hg
547	27	745	289
610	46	810	678
625	56	812	753
740	255	865	1333

Fig. 52, Tafel XX, zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur und Dissociationsspannung graphisch.

Aus dieser Kurve kann man unter Benutzung der Clapayronschen Gleichung

$$Q\frac{dT}{T} + A\,V dp = 0$$

das Verhältnis $\frac{Q}{t}$ berechnen, das dem Werte desselben Verhältnisses für die latente Verdampfungswärme entspricht. Nach der Troutonschen Regel ist dieser Wert für die Siedepunkte aller Körper der nämliche, und zwar gleich 0,0024.[2]) Le Chatelier hat nachgewiesen, dass dieses Gesetz ebenso wie für die Verdampfung, auch für alle Dissociationserscheinungen gilt, und das Verhältnis $\frac{Q}{T}$ hierbei stets denselben Wert besitzt.

1) Compt. rend. **102**, p. 1243 (1886).

2) Wenn die Wärmemengen in grossen Calorien ausgedrückt werden; dieselben beziehen sich auf die Verdampfung von 1 Mol. Benutzt man kleine Calorien, so wird $\frac{Q}{T} = 24$ (im Mittel). Diese Regel ergiebt sich übrigens aus dem Satze von den übereinstimmenden Zuständen.

Erhitzt man Calciumcarbonat bei Atmosphärendruck, so sollte es sich zersetzen, sobald eine Temperatur von 812° C. erreicht ist. Dies geschieht jedoch nur bei unendlich langsamer Erhitzung. Unter gewöhnlichen Umständen tritt eine Verzögerung der Zersetzung ein, die um so bedeutender ist, je schneller die Erhitzung erfolgt, und die bis zu 900° gehen kann, während die wirkliche, durch seine Natur gegebene Dissociationstemperatur des $CaCO_3$ bei 812° liegt.

Untersuchungen über die Dissociation von rasch erhitztem Magnesit und Dolomit ergaben, dass bei letzterem die Dissociation in zwei Phasen auftritt, die dem $MgCO_3$ und $CaCO_3$ entsprechen, aber etwas höher als bei den reinen Carbonaten liegen:

	Mischung	Dolomit
$MgCO_3$	680°	765°
$CuCO_3$	890°	895°

Wo — wie in Kalköfen oder in Hochöfen — die durch Zersetzung gebildete Kohlensäure von den Ofengasen entführt wird, kann die Dissociation der Carbonate schon bei niederen Temperaturen vollständig erreicht werden.

Dass sich im oberen Teile des Hochofens aus dem CO der Ofengase fester Kohlenstoff abscheiden kann, wurde bereits im vorigen Kapitel erwähnt.

Achtes Kapitel.

Veränderungen, welche die Beschickung in den unteren Teilen des Ofenschachtes erleidet.

Indem die Beschickung in immer tiefere und damit auch heissere Partien des Ofenschachtes gelangt, beginnt die Reduktion der Erze, und zwar sowohl durch Kohlenoxyd, als auch durch festen Kohlenstoff. Es sind dies Verhältnisse, die schon im ersten Buche, Kapitel II und III eingehend besprochen wurden.

Es bleibt uns hier nunmehr übrig, diese Vorgänge vom Standpunkte der Affinitätslehre an der Hand einiger neuer Arbeiten zu beleuchten.

Bei technischen Reduktionsprozessen kommen (nach Bodländer[1]) hauptsächlich die drei Reaktionen:

$$1.\quad C + 2O = CO_2 + 97650 \text{ cal.}$$
$$2.\quad CO + O = CO_2 + 68000 \text{ „}$$
$$3.\quad C + O = CO + 29650 \text{ „}$$

in Betracht.

Vom ökonomischen Standpunkte aus würde die erste dieser Reaktionen die günstigste sein, da man mit der gleichen Menge Kohlenstoff doppelt so viel Sauerstoff anderen Stoffen entziehen kann als bei den anderen Reaktionen, und gleichzeitig hierbei die grösste Wärmemenge produziert wird. Auch sollte man erwarten, dass gerade die am schwersten reduzierbaren Stoffe auf diese Weise reduziert werden müssten, insofern die starke Wärmeentwicklung als Zeichen einer grossen Bildungsenergie angesehen werden kann, durch welche die Verwandtschaft anderer Stoffe zum Sauerstoff leicht überwunden wird.

Thatsächlich ist jedoch gerade das Gegenteil der Fall. Unter Bildung von Kohlensäure reduziert Kohle nur die leichtest reduzierbaren Verbindungen, wie Silber-, Kupfer- und Bleioxyd.

In der Metallurgie des Eisens spielt hingegen die zweite, und in geringerem Umfange auch die dritte Reaktion eine wichtige Rolle. Je schwieriger die Verbindungen reduzierbar sind, destomehr tritt letztere Reaktion in den Vordergrund. Nach ihr erfolgt beim Eisenhochofenprozesse die Reduktion von Verbindungen, die schwerer reduzierbar sind als das Eisen, der Kieselsäure, Phosphorsäure, der Manganoxyde und des Zinkoxydes. Man muss demnach annehmen, dass die freien Reduktionsenergien der besprochenen drei Reaktionen gerade die umgekehrte Reihenfolge haben, wie die Reaktionswärmen.

Dass die Reduktion nach Gleichung (2) mehr Energie liefert als nach Gleichung (1) ergiebt sich übrigens auch aus den Wärmetönungen. Zum Vergleiche muss man ja solche Mengen der verschiedenen Reaktionsmittel verwenden, die den zu reduzierenden Verbindungen gleiche Sauerstoffmengen entziehen. Bei der Bindung von 1 Atm. Sauerstoff werden aber nach Gleichung (1) 48800 Cal. frei, nach Gleichung (2) hingegen 68000 Cal. Es

---

[1]) „Beitrag zur Theorie einiger technischen Reduktions- und Oxydationsprozesse“, Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, S. 833.

würde also schon die rein thermochemische Betrachtung lehren, dass CO ein stärkeres Reduktionsmittel ist als Kohlenstoff, wenn beide zu CO_2 oxydiert werden. Die Reduktion des Fe_3O_4 erfordert für jedes Sauerstoffatom 66200 cal., und nahezu ebensogross ist die Bindungswärme von 1 Atom Sauerstoff in Fe_2O_3 und FeO. Um sie zu überwinden, reicht eben die Wärmetönung aus, die frei wird, wenn sich 1 Atom Sauerstoff mit CO zu CO_2 verbindet, nicht aber jene, die bei der Bildung von $^1/_2$ Molekül CO_2 aus Kohlenstoff frei wird. In dieser Weise könnte man die Wirksamkeit des Kohlenoxydes als Reduktionsmittel im Hochofen aus rein thermochemischen Zahlen zu erklären versuchen.

Völlig versagen dieselben jedoch bei der Reduktion solcher Oxyde, die nur durch Bildung von Kohlenoxyd aus festem Kohlenstoff gelingt. So brauchen beispielsweise die Reaktionen:

$$C + {}^1/_5 P_2O_5 = CO + {}^2/_5 P \quad \ldots\ldots \quad 45000 \text{ cal.}$$
$$C + ZnO = CO + Zn \quad \ldots\ldots \quad 56800 \text{ ,,}$$
$$C + {}^1/_3 Al_2O_3 = CO + {}^2/_3 Al \quad \ldots\ldots \quad 70000 \text{ ,,}$$
$$C + {}^1/_2 SiO_2 = CO + {}^1/_2 Si \quad \ldots\ldots \quad 75000 \text{ ,,}$$

Alle diese Reaktionen müssen somit beträchtliche Wärmemengen aus der Umgebung aufnehmen und können daher nur bei sehr hohen Temperaturen stattfinden. Allerdings ändern sich die Reaktionswärmen mit der Temperatur, doch sind diese Änderungen nicht so bedeutend, dass sich diese Erscheinung hierdurch erklären liesse. So verbraucht beispielsweise die Reaktion zwischen ZnO und C bei 1000° C. noch immer 55000 cal.

Diese Reaktionen verlaufen also selbst bei den höchsten Temperaturen noch immer unter Wärmeaufnahme, und die Thatsache, dass sie wirklich verlaufen, ist ein Beweis dafür, dass jene Bedingung erfüllt sein muss, an welche das Eintreten eines jeden Vorganges geknüpft ist: Es muss die freie Bildungsenergie des Kohlenoxydes grösser sein als beispielsweise jene des Zinkoxydes. Bei tiefer Temperatur, z. B. beim absoluten Nullpunkte, wo die Bildungswärmen mit der Bildungsenergie zusammenfällt, ist die Bildungsenergie des Zinkoxydes etwa dreimal so gross als die des Kohlenoxydes. In diesem, wie in den übrigen Fällen muss sich also die Bildungsenergie des Kohlenoxydes und der betreffenden Verbindungen mit der Temperatur beträchtlich ändern und zwar entweder in der Art, dass beide abnehmen, aber verschieden schnell, oder dass die eine Bildungsenergie abnimmt,

während die des Kohlenoxydes konstant bleibt, oder endlich, dass die Bildungsenergie des Kohlenoxydes zunimmt.

Die Bildungsenergie von CO_2 und CO aus Kohlenstoff, bezw. Kohlenoxyd und Sauerstoff haben wir schon früher[1]) kennen gelernt, und haben gesehen, dass die Bildungsenergie des Kohlenoxydes auch noch über 1000° C. wächst. Hieraus liesse sich die Reduktion der früher besprochenen Oxyde auch dann erklären, wenn die Bildungswärme der letzteren mit der Temperatur sich nicht ändern würden. Es ergäben sich aber dann für die Reduktionstemperaturen meistens Zahlen, die weit höher liegen als die thatsächlich beobachteten. In Wirklichkeit nimmt eben die freie Bildungsenergie derselben mit steigender Temperatur ab, und man kann diese Abnahme zum Teil aus den eintretenden Gleichgewichten und den Minimal-Reduktionstemperaturen berechnen. Sind die so erhaltenen Zahlen auch nur angenähert richtig, so zeigt doch die Rechnung den Weg, der zur experimentellen genauen Bestimmung der freien Bildungsenergien und damit zur Beherrschung der technischen Reduktionsprozesse einzuschlagen sein wird.

Zinkoxyd hat bei —273° C. eine Bildungswärme[2]) und somit auch eine freie Bildungsenergie von 85800 cal. Würde dieselben bei höheren Temperaturen ungeändert bleiben, so könnte es weder durch CO noch durch Kohlenstoff, der in CO_2 übergeht, reduziert werden. Zur Reduktion durch Kohlenstoff, der in CO übergeht, wäre aber dann eine Temperatur von etwa 6000° C. erforderlich. Boudouard[3]) fand aber, dass Kohle das Zinkoxyd bei 1100° C. noch nicht, hingegen von 1125° an schon merklich reduziert. Bei letzterer Temperatur muss also die Bildungsenergie des Zinkoxydes jener des CO gleich geworden sein, und daher bei 1125°

$$29650 + 9{,}36\,(1125 + 273) = 42740 \text{ cal.}$$

betragen. Nimmt man näherungsweise an, dass dieselbe eine lineare Funktion der Temperatur sei, so erhält man für die Bildungsenergie desselben bei der Temperatur T:

$$(A_{Zn,\,O})_T = 85800 - 30{,}8\,T + 2{,}29\,T\log.p_{o_2}.$$

1) Zweites Buch, 2. bis 4. Kapitel.

2) Dieselbe ändert sich, wie wir früher gesehen haben, nur wenig mit der Temperatur.

3) Ann. de chimie et de phys. (7) 24, p. 76.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist also die freie Bildungsenergie des Zinkoxydes 76850 cal.

Durch Kohlenoxyd kann Zinkoxyd nur reduziert werden, solange die Konzentration der Kohlensäure sehr gering ist.

Bei 1000° C. werden die Bildungsenergien des Zinkoxydes und die der Kohlensäure aus Kohlenoxyd gleich werden, wenn der Partialdruck der Kohlensäure durch die Gleichung gegeben ist:

$$85800 - 30{,}8 \times 1273 = 68000 - 30{,}56 \times 1273 + 2{,}29 \times 1373 \, log. \frac{1}{x^2},$$

woraus sich

$$x = 0{,}001$$

ergiebt. Es würde also Kohlenoxyd schon bei 1000° C. reduzierend auf das Zinkoxyd wirken; diese Wirkung würde aber nur so lange andauern, bis der CO_2-Gehalt des Gases 0,1 % beträgt. Bei höherem CO_2-Gehalte wird das Zink durch Kohlensäure in Oxyd verwandelt.[1]) Bei 1125° C. kann der Kohlensäuredruck schon grösser sein; er beträgt hier nach der Gleichung 0,2 %; bei 1500° C. beträgt er für das Gleichgewicht 0,76 %. Den wesentlichsten Anteil an der Reduktion hat aber, wie auch die technische Erfahrung zeigt, die Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd. Daneben tritt noch CO_2 bis zu 1 % auf. Wegen der Reduktion der CO_2 durch die Kohle können aber bei hohen Temperaturen nicht einmal jene CO_2-Mengen erreicht werden, die nach obiger Gleichung neben ZnO existenzfähig wären.

Ähnlich wie gegen Kohlensäure, verhält sich das Zink auch gegen Wasserdampf. Wasserdampf oxydiert Zink, und das hat beim Zinkentsilberungsprozesse des Bleies praktische Bedeutung. Andererseits wird Zinkoxyd bei hoher Temperatur durch trockenen Wasserstoff reduziert, wenn dieser sehr schnell über das Oxyd geleitet wird, so dass sich keine grösseren Wassermengen bilden können. Bei 1000° C. wird das Gleichgewicht zwischen Zink, Zinkoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf erreicht, wenn die Bildungsenergie des Zinkoxydes und des Wasserdampfes gleich sind, wenn also

$$85800 - 30{,}8 \times 1273 = 57600 - 22{,}4 \times 1273 + 2{,}29 \times 1273 \, log. \frac{1}{x^2}$$

1) Hierdurch erklärt sich das Auftreten des Gichtschwammes in Hochöfen.

wird, worin x den Partialdruck des Wasserdampfes darstellt. Es ergiebt sich hieraus $x = 0{,}001$, d. h. eine maximale Spannung des Wasserdampfes von 0,76 mm.

Bei der Reduktion der Eisenerze[1]) geht der Abscheidung des Metalles die Umwandlung der höheren Oxyde in FeO voran. Die Bindung des Sauerstoffes ist um so fester, je niederer die Oxydationsstufe ist. Es geht dies unter anderem aus Versuchen von Braithwaite hervor,[2]) welcher fand, dass bei Dunkelrotglut Fe_2O_3 im Überschusse CO völlig in CO_2 verwandelt und dass sich Fe_3O_4 mit FeO, CO und CO_2 ins Gleichgewicht setzt, wenn das Gasgemisch 2 Volum CO_2 auf 1 Volum CO enthält, während die Reduktion des FeO zu Metall schon aufhört, wenn auf 2 Volumen CO 1 Volum CO_2 kommt. Es ist also der Sauerstoff, der über der Oxydulstufe im Eisen enthalten ist, loser gebunden, und wird durch Kohlenoxyd entfernt, ehe die Bildung von metallischem Eisen beginnt.

Die Bildungswärme des FeO ist nach Le Chatelier[3]) 64600 Calorien. Da bei etwa 900° C. das Eisenoxydul mit Eisen und einem Gichtgase mit 24% CO und 12% CO_2 im Gleichgewichte steht, ist die Bildungsenergie des Eisenoxyduls bei dieser Temperatur der Energie der Oxydation des Kohlenoxydes gleich, also

$$68000 - 30{,}56 \times 1173 + 2{,}29 \times 1173 \, log. \frac{(0{,}24)^2}{(0{,}12)^2}$$
$$= 34240 \text{ cal.}$$

Daraus ergiebt sich für die Bildungsenergie des Eisenoxyduls die Gleichung:

$$A_{Fe,O} = 64600 - 25{,}9\, T + 2{,}29\, T\, log.\, .\, p_{o_2}.$$

Es herrscht somit Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure, wenn

$$64600 - 25{,}9\, T = 68000 - 30{,}56\, T + 4{,}58\, log. \frac{p_{co}}{p_{co_2}}$$

oder wenn

$$4{,}58\, log. \frac{p_{co}}{p_{co_2}} = 4{,}66 - \frac{3400}{T}$$

ist. Hieraus ergiebt sich, dass bei Steigerung der Temperatur

1) Siehe übrigens das später zu Erwähnende.

2) Chem. News, **72**, p. 211 (1895).

3) Compt. rend. **120**, p. 623 (1895).

das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ beim Gleichgewichte zunimmt. Damit stimmen auch die Versuche von Bell[1]) überein.

Für die freie Energie der Reduktion des Eisenoxyduls durch Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd gilt die Gleichung:

$$A_{FeO, C} = -34950 + 35{,}26\,T - 4{,}58\,log.\,p_{co}.$$

Die Bildungsenergie des Kohlenoxydes wird bei 718° C. so gross wie die des Eisenoxyduls, und übertrifft sie um so mehr, je höher die Temperatur steigt. Bei 1200° C. ist die Bildungsenergie des CO aus Kohlenstoff nach den früher entwickelten Gleichungen um etwa 17000 cal. grösser als die des Eisenoxyduls; dagegen überwiegt die Reduktionsenergie des Kohlenoxydes, wenn dieses zur Kohlensäure im Verhältnisse 4 : 1 steht, bei 1200° C. die Bildungsenergie des Eisenoxyduls nur um 1000 cal. Hieraus erklärt sich, dass an jenen Stellen des Hochofens, an denen die Temperatur am höchsten ist, die Reduktion durch Kohle bedeutend überwiegt.

Je höher die Temperatur, desto mehr überwiegt die Bildungsenergie des Kohlenoxydes diejenige des Eisenoxyduls. Daher kommt es, dass beim Durchblasen von Luft bei 1300 bis 1500° C. durch das geschmolzene Roheisen in der Bessemerbirne nur der Kohlenstoff und nicht das Eisen oxydiert wird. Es ist aber bekannt, dass man den Kohlenstoff nicht vollständig aus dem Eisen entfernen kann, ohne das Eisen zum Teil zu oxydieren. Das liegt zum Teil daran, dass sich kein völliges Gleichgewicht einstellt, dass die Oxydation des Eisens, obwohl sie weniger Energie liefert, der grossen Menge des vorhandenen Eisens wegen schneller erfolgt, als die der kleinen Mengen Kohlenstoff. Es ist aber auch die Energie der Oxydation des Kohlenstoffes kleiner, wenn die Mengenverhältnisse einen bestimmten Wert erreichen. In einer überblasenen Charge fand z. B. Ledebur neben 1,10 % FeO, die im Eisen gelöst waren, 0,037 % Kohlenstoff. — Eisen löst bei 1500° C. etwa 7 % Kohlenstoff als Graphit. Die Verbrennung des Kohlenstoffes aus der gesättigten Lösung würde ebensoviel Energie liefern, wie die Verbrennung des festen Graphites. Wenn aber Kohlenstoff aus einer 0,037 prozentigen Lösung verbrannt wird, so verringert sich die gewonnene Energie um den Betrag,

1) Siehe Seite 30.

welcher der bei der Verdünnung der Lösung zu gewinnenden Arbeit entspricht. Das sind $4{,}58\ T \log. \frac{7}{0{,}037}$, wenn, was wahrscheinlich ist, der Kohlenstoff in Form einzelner Atome, oder von Molekülen Fe_3C im Eisen enthalten ist. Ausserdem verringert sich die Bildungsenergie um den Unterschied der Verbrennungswärme von Holzkohle und Graphit, d. h. um 2840 cal. Das Kohlenoxyd hat einen Partialdruck von etwa 0,33 Atm. Es ist also die freie Bildungsenergie des Kohlenoxydes bei 1500° C. unter den angegebenen Bedingungen:

$$29650 - 2840 + 9{,}36 \times 1773 - 4{,}58 \times 1773 \log. \frac{7}{0{,}037}$$
$$- 4{,}58 \times 1733 \log. 0{,}33 = 29000 \text{ cal.}$$

Die Bildungsenergie des FeO ist bei 1500° C. nach der Gleichung 18700 cal. Der Unterschied erklärt sich daraus, dass das Eisen bei einem Gehalte von 1,10 % FeO zwar für Eisenoxydul bei Gegenwart von Kieselsäure (die sich damit verbindet) nahezu gesättigt ist, nicht aber für reines Eisenoxydul. Solange es noch nicht für Eisenoxydul gesättigt ist, erhöht sich dessen Bildungsenergie um den Betrag der Lösungsenergie des Eisenoxyduls, kommt also der Bildungsenergie des Kohlenoxydes noch näher. Auch hier stimmen die Beobachtungen mit dem, was sich aus den Gleichungen für die Bildungsenergien berechnen lässt, sehr nahe überein.[1])

In ähnlicher Weise lassen sich die beim Hochofenprozesse und bei den Frischprozessen eintretenden Verteilungsgleichgewichte von Mangan, Silicium, Phosphor u. s. w. zwischen Metall und Schlacke zur Bestimmung der freien Bildungsenergien der Oxyde dieser Elemente benutzen, oder aus diesen vorausbestimmen. Doch sind hier die Verhältnisse noch weniger einfach, besonders, weil die freien Energien der Schlacken-, d. h. der Salzbildung bei den hohen Temperaturen nur wenig bekannt sind.

Im vorstehenden wurden die von Bodländer abgeleiteten Gleichungen benutzt, in derselben Weise kann man auch die vom

---

1) Aus dieser Betrachtung ergiebt sich auch, dass die im Hochofen herabtropfenden Eisenpartikelchen noch nicht hoch gekohlt sein können (siehe erstes Kapitel dieses Buches, S. 160), indem ja bei den hier herrschenden hohen Temperaturen die Bildungsenergie des Kohlenoxydes grösser sein muss als die des Eisenoxyduls.

Verfasser entwickelten benutzen. Es scheint kaum nötig, zu den dort gegebenen Diagrammen noch etwas hinzuzufügen, ausser, dass auch hier die Bildungsenergien von ZnO und FeO als geradlinige Temperaturfunktion angenommen, und einfach dadurch erhalten wurden, dass durch die für T_0 geltenden Werte derselben (nach den Angaben Bodländers) und durch die den betreffenden Temperaturen entsprechenden Kurvenpunkte der diversen C- bezw. CO-Linien Gerade gezogen wurden.

Anschliessend an die vorstehenden Betrachtungen ist noch eine wichtige Arbeit von E. Bauer und A. Glaessner[1]) über das Gleichgewicht der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure zu besprechen.

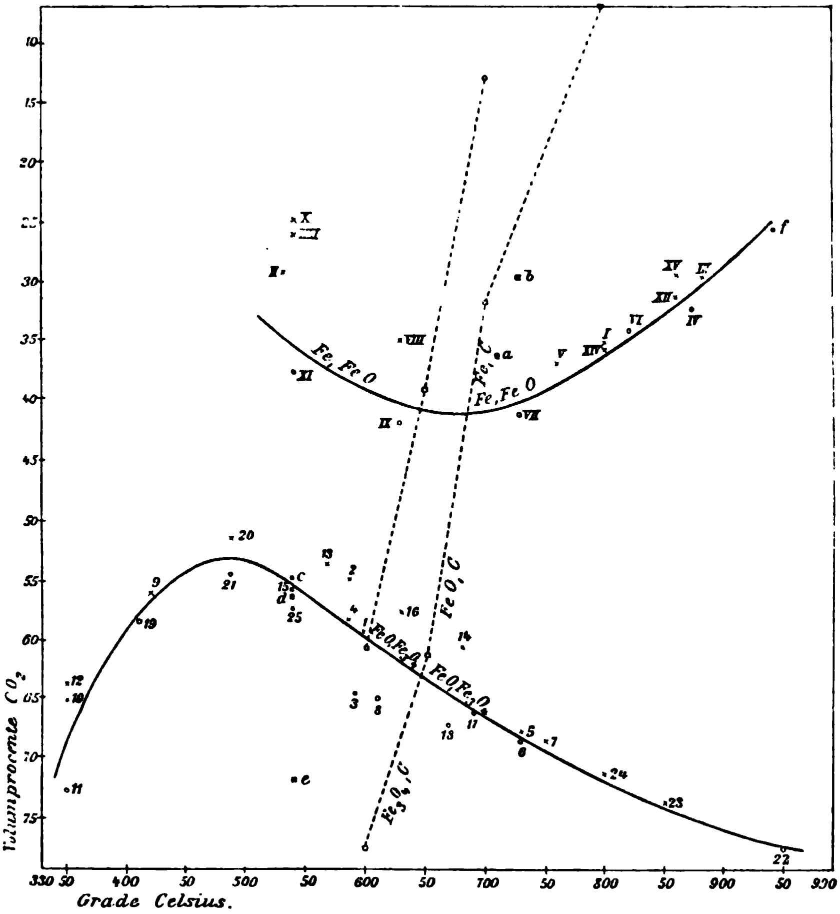
Zunächst wurde das Gleichgewicht zwischen Fe_3O_4, FeO, CO und CO_2 studiert und zu diesem Zwecke ein Gemenge von Fe_3O_4 und FeO einmal mit Kohlenoxyd, das andere Mal mit Kohlensäure in Berührung gebracht und stundenlang auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Die folgende Tabelle giebt die schliessliche Gaszusammensetzung, sowie die übrigen Versuchsdaten:

Nr.	beschickt mit	Dauer der Erhitzung Stunden	Temperatur ° C.	Gaszusammensetzung Volumproz.	
				CO_2	CO
1	CO	14	600	59,3	40,7
2	CO	15	590	54,7	45,3
3	CO_2	16	590	64,6	35,4
4	CO	24	590	58,4	41,6
5	CO	22	730	67,7	32,3
6	CO_2	22	730	68,1	31,9
7	CO	22	750	68,4	31,6
8	CO_2	22	610	64,9	35,1
9	CO	23	420	56,0	44,0
10	CO	47	350	65,0	34,4
11	CO_2	46	350	72,8	27,2
12	CO	53	350	64,0	36,0
13	CO	18	570	53,4	46,6
14	CO	19	680	60,5	39,5
15	CO_2	24	540	55,5	44,5
16	CO	21	630	57,5	42,5
17	CO_2	17	690	65,5	34,5
18	CO_2	17	670	67,0	33,0
19	CO_2	24	410	58,5	41,5
20	CO	24	490	51,7	48,3
21	CO_2	23	590	54,4	45,6
22	CO_2	4	950	77,0	23,0
23	CO_2	15	850	73,4	26,6
24	CO	8	800	71,2	28,8
25	CO_2	24	540	56,7	43,3

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, **43**, S. 354.

Die korrespondierenden Versuche unter 700° C. zeigen zum Teil recht bedeutende Abweichungen voneinander, was auf eine unvollständige Einstellung des Gleichgewichtes zurückgeführt

Fig. 53.



werden kann. Eine Verlängerung der Versuchsdauer musste vermieden werden, weil sonst durch Diffusion von Kohlensäure Fehler verursacht würden. Die oben tabellierten Werte sind in Fig. 53 graphisch dargestellt, wobei die mit Kohlensäure erhaltenen Werte mit ○, die mit Kohlenoxyd erhaltenen mit einem ×

bezeichnet wurden. Die durch diese Punkte gezogene Kurve giebt die Zusammensetzung des Gases an, das bei Temperaturen zwischen 330° und 950° C. mit Fe_3O_4 und FeO im Gleichgewichte steht.

Die nächste Versuchsreihe bezieht sich auf das Gleichgewicht zwischen FeO, Fe, CO, und CO_2. Die ähnlich wie früher erhaltenen Versuchsergebnisse sind folgende:

No.	beschickt mit	Dauer der Erhitzung Stunden	Temperatur °C.	Gaszusammensetzung Volumproz.	
				CO	CO_2
I	CO	15	800	35,2	64,8
II	CO	18	530	29,1	70,9
III	CO	13	880	30,2	69,6
IV	CO_2	24	870	32,3	67,7
V	CO	18	760	36,9	63,1
VI	CO_2	16	820	34,7	65,3
VII	CO_2	18	730	41,1	58,9
VIII	CO	18	630	34,9	65,1
IX	CO_2	17	630	61,6	58,4
X	CO	18	540	25,0	75,0
XI	CO_2	25	540	36,5	63,5

Dieser Tabelle entsprechen die Punkte I bis XI der Fig 53. Die durch selbe gezogene Kurve giebt die Zusammensetzung des Gases, das zwischen 530° und 880° C. mit Eisen und Eisenoxydul im Gleichgewicht steht.

Hieraus ergiebt sich, dass die von Bell[1]) angeführten Werte dahin zu verstehen sind, dass zwar die für Weissglut und helle Rotglut angeführten Zusammensetzungen der Gasphase dem Gleichgewichte mit Eisen und Eisenoxydul entsprechen, der für dunkle Rotglut angeführte Wert (40 % CO und 60 % CO_2) offenbar zu dem Eisenoxydul — Eisenoxyduloxyd - Gleichgewichte gehört. Ferner ergiebt sich hieraus, dass das von Bodländer[2]) angeführte Gleichgewichtsverhältnis $\frac{CO_2}{CO} = 1/2$ nicht bei 900°, sondern bei 840° C. besteht.

---

1) Siehe S. 30.

2) Siehe oben, S. 221.

Als dritte Kurve wurde in Fig. 53 diejenige eingezeichnet, welche dem Gleichgewichte zwischen CO, CO_2 und C bei Atmosphärendruck und bei einem Druck von $^1/_4$ Atm. nach den von Boudouard[1]) ermittelten Werten entspricht.

Man erhält so Schnittpunkte der C-Kurve mit der Fe-, FeO- und mit der FeO-, Fe_3O_4-Kurve. In diesen Schnittpunkten kann Kohle neben beziehungsweise FeO, Fe_3O_4 und Fe, FeO bestehen, und erhellt aus dem Anblicke der Kurventafel ohne weiteres, was geschehen wird, wenn bei einer anderen Temperatur Kohle neben Eisen oder einem seiner Oxyde vorhanden ist.

Hat sich z. B. bei Temperaturen rechts von den Schnittpunkten ein Gleichgewicht $FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$ eingestellt, so enthält die Gasphase eine höhere Konzentration an Kohlensäure, als dem Gleichgewichte $C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$ entspricht. Setzt man also dem Systeme Kohle zu, so wird folgender Vorgang eintreten müssen: $C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO$, dadurch wird aber FeO-Gleichgewicht gestört; es findet die Reaktion $FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$ statt, und offenbar geht dieser Prozess so lange weiter, bis eine der Phasen aufgebraucht ist. Angenommen man setzt dem System weniger Kohle zu als FeO vorhanden war (Äquivalente gerechnet), so verschwindet schliesslich die Kohle; im andern Falle verschwindet das FeO. Man bleibt daher entweder auf der Fe-FeO-Kurve, oder man überschreitet dieselbe, um sich nach der C-Kurve hin zu bewegen. Dort angekommen, existiert bei Anwesenheit von Eisen Gleichgewicht zwischen Kohle und den Gasen. Der ganze Vorgang ist mit einer Volumvergrösserung verbunden, da aus 1 Volum Kohlensäure 2 Volumen Kohlenoxyd entstehen.

Das Analoge findet statt, wenn zu einem Gemenge von Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd Kohle hinzugefügt wird und man sich rechts von dem Schnittpunkt befindet.

Umgekehrt verläuft aber der Vorgang links von den Schnittpunkten. Hat man wieder ein Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure und setzt Kohlenstoff zu, so ist im Systeme eine höhere Konzentration des Kohlenoxydes vorhanden als dem Gleichgewichte $C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$ entspricht, so dass also der Vorgang $2\,CO \longrightarrow C + CO_2$ eintritt. Die dadurch

1) l. c.

bewirkte Störung des Eisenoxydulgleichgewichtes veranlasst nun den Vorgang $Fe + CO_2 \longrightarrow FeO + CO$ u. s. f., bis eine der vorhandenen Phasen aufgebraucht ist. Verschwindet das Eisen zuerst, so kommt man möglicherweise auf einen Punkt der Kohlenstoffkurve, wo dann bei Anwesenheit von FeO Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure herrscht. Dies wird eintreten, wenn man die Kohlenstoffkurve zwischen den beiden Schnittpunkten, also in Temperaturen zwischen 647° und 685° C. trifft. Bei Temperaturen unterhalb 647° überschreitet man zunächst die FeO- Fe_3O_4-Kurve. Hier findet der Vorgang $3FeO + CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + CO$ statt. Solange diese Umwandlung dauert, bleibt das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ im Gase stationär, indem die verschwindende Kohlensäure durch die Reaktion $2CO \rightarrow C + CO_2$ nachgeliefert wird. Ist dann alles FeO aufgebraucht, so bewegt man sich nach dem der betreffenden Temperatur entsprechenden Punkt der C-Kurve hin, bis sich schliesslich ein Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und den Gasen bei Anwesenheit von Fe_3O_4 einstellt. Diese Reaktion ist, wie ersichtlich, mit einer Volumskontraktion verbunden, und mit einer Zunahme der Kohlenstoffmenge. Die Abschnitte der Fe- FeO- und der FeO- Fe_3O_4-Kurve, welche links von der Kohlenstoffkurve liegen, sind in gewissem Sinne metastabil gegen die Kohlenstoffkurve.

Zu bemerken ist noch, dass — wenn man in einem geschlossenen Gefässe arbeitet — der Kohlenstoffumsatz sich auf Kosten der Gasphase vollzieht. Ist so viel FeO vorhanden, dass dasselbe nicht aufgebraucht werden kann, so muss schliesslich ein fast völliges Vakuum entstehen. Strenge genommen tritt erst dann Gleichgewicht ein, wenn bei der gewählten Temperatur der Druck so weit gesunken ist, dass der Schnittpunkt der Kohlenstoffkurve, die sich mit fallendem Druck nach links verschiebt, mit der FeO- Fe_3O_4-Kurve in diese Temperatur fällt. — Befindet man sich auf der rechten Seite der Kohlenstoffkurve und arbeitet man in einem geschlossenen Gefässe und bei Anwesenheit einer genügenden Menge Kohle, so findet das Umgekehrte statt: es entsteht ein Überdruck, der so lange anwächst, bis die entsprechende Verschiebung der Kohlenstoffkurve nach rechts stattgefunden hat.

Ist Kohle im Gleichgewichte mit CO und CO_2 unterhalb der Temperatur des Schnittpunktes mit der FeO- Fe_3O_4-Kurve gegeben, und wird Fe_3O_4 hinzugesetzt, so findet bei Steigerung der Temperatur nach dem Überschreiten des Schnittpunktes mit der FeO- Fe_3O_4-Kurve eine Umwandlung des Fe_3O_4 in FeO statt, das nun bei weiterer Steigerung der Temperatur neben Kohlenstoff und den Gasen beständig ist, bis der Schnittpunkt mit der Fe- FeO-Kurve erreicht ist. Steigern wir nun die Temperatur noch weiter, so findet eine Umwandlung von FeO im Fe statt. Hierdurch werden die Temperaturen festgelegt, bei denen die Kohle das Fe_3O_4 und das FeO reduziert. Es sind dies bei Atmosphärendruck 647° und 685° C.

Gleichzeitig teilt die Kohlenstoffkurve die Fig. 53 in zwei Felder. Im linken ist Kohlenstoff neben Eisen, respektive seinen Oxyden beständig, während im rechten die Kohle verschwinden muss. Hierdurch werden die Umstände umgrenzt, unter denen im Hochofen eine Kohlenstoffabscheidung aus CO auftreten kann. [1]) Damit ist in Übereinstimmung, dass das auf Kohlenstoffabscheidung zurückzuführende „Hängen" nur bei niedrigen Temperaturen eintreten kann, und durch eine Steigerung der Temperatur beseitigt wird. Ferner erkennt man, dass die direkte Reduktion des Eisenoxyduls durch Kohle im Hochofen erst oberhalb 700° C. stattfinden kann. [2])

Zur Kontrolle des eben entwickelten haben Bauer & Glässner einige Versuche mit kohlehaltigen Präparaten angestellt. Es wurde frisch reduziertes Eisen bei etwa 600° C. der Einwirkung von Kohlenoxyd ausgesetzt, wobei sich unter beträchtlicher Gasabsorption ein Gemenge von FeO, Fe und C bildete. Dieses Gemenge wurde in ein Schiffchen gebracht und im geschlossenen Rohre mit Kohlenoxyd bei 700° C. behandelt. Es zeigte sich eine bedeutende Volumsvermehrung und das nach 14 Stunden ent-

---

1) Siehe Seite 201.

2) Hieraus ergiebt sich aber auch weiter, dass das Eisen, wie es die Formebene passiert — eingetretenes Gleichgewicht vorausgesetzt —, überhaupt keinen Kohlenstoff enthalten kann. Wenn es trotzdem solchen enthält, so ist dies ein Beweis, dass eben kein Gleichgewichtszustand herrscht weil ja, wie schon früher erwähnt, zur Erreichung des Gleichgewichtes Zeit erforderlich ist.

nommene Gas enthielt 36,5 % CO_2 und 63,5 % CO. Dies ist Punkt *a* in Fig. 53. Er gehört, wie vorauszusehen war, der Kohlenstoffkurve an. Hierauf wurde der Apparat aufs neue mit Kohlenoxyd beschickt und die Temperatur auf 730° C. gesteigert. Entsprechend dem Vorgange $2\,CO \rightarrow C + CO_2$ trat Kontraktion ein, und das nach sechs Stunden entnommene Gas enthielt 30,0 % CO_2 und 70 % CO. Auch dieser Punkt (b) gehört der Kohlenstoffkurve an. Nun wurde Kohlensäure eingeführt und die Temperatur auf 540° C. erniedrigt. Es trat eine bedeutende Volumsverringerung auf, und das Gas zeigte nach acht Stunden eine Zusammensetzung von 54,5 % CO_2 und 45,5 % CO (Punkt *c*). Um das FeO aufzubrauchen, wurde nun bei derselben Temperatur weiter mit CO_2 behandelt. Es trat abermals Kontraktion ein, und das Gas enthielt 55,7 % CO_2 und 44,3 % CO (Punkt *d*) Die beiden Punkte *c* und *d* gehören der FeO- Fe_3O_4 - Kurve an. Es erklärt sich dies in der Weise, dass die Zusammensetzung der Gasphase — wie schon oben erwähnt — so lange stationär bleibt, bis alles FeO verschwunden ist. Bei weiterer Behandlung mit CO_2 bei derselben Temperatur bildete sich nach 15 Stunden unter abermaliger Kontraktion ein Gas von der Zusammensetzung 71,8 % CO_2 und 28,2 % CO (Punkt *e*). Bei Fortsetzung dieser Behandlungsweise hätte schliesslich die Kohlenstoffkurve erreicht werden müssen. Statt dessen wurde die Temperatur auf 940° C. gesteigert. Es trat — wie auch erwartet wurde — bedeutende Volumsteigerung ein, und das nach sechs Stunden entnommene Gas hatte die Zusammensetzung 25,8 % CO_2 und 74,2 % CO (Punkt *f*). Es war somit ein Punkt der Fe- FeO - Kurve erreicht, was auch dadurch bewiesen wurde, dass noch die folgenden Punkte dieser Kurve erzielt wurden:

No.	beschickt mit	Dauer der Erhitzung Stunden	Temperatur °C.	Gaszusammensetzung Volumproz.	
				CO_2	CO
XII	CO	17	860	31,6	68,4
XIII	CO	16	540	26,6	73,4
XIV	CO	15	800	35,9	64,1
XV	CO	17	860	30,2	69,8

Bei diesen Versuchen wurde weder Kontraktion noch Ausdehnung konstatiert; auch stimmen diese Punkte innerhalb der Fehlergrenzen mit den früher gefundenen überein.

Die vorstehenden Betrachtungen geben gute Aufschlüsse über die Vorgänge, welche sich bei der Reduktion der Eisenoxyde durch Kohlenstoff und Kohlenoxyd im Hochofen vollziehen. Bezüglich der übrigen Reduktionserscheinungen haben wir allerdings nur erfahren, warum SiO_2, P_2O_5 und die Manganoxyde nur durch festen Kohlenstoff reduziert werden können, da hier noch eingehendere Studien fehlen.

Noch weniger ist die Frage der Cyanbildung und Reduktion von Oxyden durch Cyan, die anscheinend beim Hochofenprozesse keine unwichtige Rolle spielen, studiert.

Neuntes Kapitel.

Gaszusammensetzung und Hochofengang.

Die Aufstellung einer vollständigen Wärmebilanz für einen Hochofen ist eine sehr umständliche Arbeit, deren Ausführung an einem vom Verfasser durchgeführten Beispiele gezeigt werden mag:

In der Untersuchungswoche wurden

vergichtet	Erz	249,6 t
	Wascheisen	6,0 t
	Kalkstein	26,1 t
	Holzkohle	106,48 t
gewonnen	Roheisen	114,6 t
	Schlacke	64,6 t
	Gichtstaub (trocken)	3,275 t
	Wascheisen	6,0 t

Mittlere Windtemperatur	= 350° C.
„ Windpressung	= 60 mm Wassersäule
Düsenweite	= 55 mm
Mittlere Gichtgastemperatur	= 127° C.
Feuchtigkeitsgehalt des Windes	= 0,87 Gewichtsproz.
Lufttemperatur	= 17° C.
Barometerstand	= 710 mm.

Zusammensetzung der Gichtungsmaterialien.

Bestandteile	Erz	Kalkstein	Schlacke	Gicht-staub	Holz-kohle
K_2O	—	—	—	0,85	0,10
Na_2O	—	—	—		0,06
CaO	0,92	84,08	26,25	6,35	0,79
MgO	4,72	0,60	16,07	3,39	0,17
FeO	20,27	—	5,56	16,59	—
Fe_2O_3	41,18	—	—	40,50	0,01
Al_2O_3	2,11	0,16	7,07	2,95	—
Mn_3O_4	2,80	—	3,89	2,98	—
CuO	0,076	—	0,13	0,06	—
SiO_2	12,85	0,44	39,99	13,75	0,47
SO_3	0,288	0,03	1,04	0,30	0,03
P_2O_5	0,228	0,03	0,007	0,072	0,05
CO_2	2,32	43,15	—	6,79	0,63
H_2O	12,50	1,58	—	—	10,25
C	—	—	—	4,75	86,25
N_2	—	—	—	—	0,52
disponibler H_2	—	—	—	—	1,01
Summe	100,262	100,07	100,007	99,332	100,34

Zusammensetzung des Roh- und Wascheisens.

Eisen	91,761	
Kohlenstoff, geb.	0,892	3,692
Graphit	2,800	
Silicium	1,800	
Schwefel	0,018	
Phosphor	0,042	
Mangan	2,650	
Kupfer	0,032	
	100,000	

Durchschnittliche Zusammensetzung der Gichtgase.

	Volumproz.	×	Molekulargewicht	=	Gewichtsteile
Kohlensäure . .	8,5	×	44	=	374,0
Sauerstoff . .	0,4	×	32	=	12,8
Kohlenoxyd . .	28,1	×	28	=	786,8
Methan . . .	0,8	×	16	=	12,8
Wasserstoff . .	7,1	×	2	=	14,2
Stickstoff . . .	55,1	×	28	=	1542,8
Summe	100,0				2743,4

Pro 100 *q* Roheisenerzeugung (abzüglich des Wascheisens) wurden vergichtet:

Bestandteile	Erz, *q*	Kalkstein, *q*	Holzkohle, *q*	Summe, *q*
K_2O	—	—	0,097	0,097
Na_2O	—	—	0,056	0,056
CaO	1,981	12,314	0,739	15,034
MgO	10,198	0,137	0,158	10,443
FeO	43,765	—	—	43,765
Fe_2O_3	88,925	—	0,004	88,929
Al_2O_3	4,562	0,036	—	4,598
Mn_3O_4	6,046	—	—	6,046
CuO	0,124	—	—	0,124
SiO_2	27,677	0,100	0,070	27,847
SO_3	0,623	0,007	0,026	0,656
P_2O_5	0,061	0,007	0,049	0,117
CO_2	5,010	9,824	0,636	15,471
H_2O	26,984	0,360	9.581	36,925
C	—	—	80,624	80,624
N_2	—	—	0,487	0,487
disponibler H_2	—	—	0,947	0,947
Summe	215,956	22,786	93,474	332,216
Hierzu Wascheisen, wie oben . . .				5,230
			Summe	337,446

Hieraus wurden gewonnen:

Roheisen	100,00 *q*
Wascheisen	5,23 „
Summe	105,23 *q*
Hiervon ab das aufgegichtete Wascheisen . . .	5,23 „
Bleibt erzeugtes Roheisen	100,00 *q*

welches enthält:

Eisen	91,761 *q*
Kohlenstoff	3,692 „
Silicium	1,800 „
Schwefel	0,018 „
Phosphor	0,042 „
Mangan	2,650 „
Kupfer	0,037 „
	100,000 *q*

Ausserdem wurden pro 100 q erzeugtes Roheisen gewonnen:

Bestandteile	Schlacke, q	Gichtstaub, q	Summe, q
K_2O	—	0,024	0,024
Na_2O	—		
CaO	14,801	0,181	14,982
MgO	9,061	0,112	9,173
FeO	3,121	0,472	3,593
Fe_2O_3	—	1,154	1,154
Al_2O_3	3,986	0,084	4,070
Mn_3O_4	2,193 [1]	0,090	2,283
CuO	0,063	0,002	0,075
SiO_2	22,547	0,391	22,938
SO_3	0,586 [2]	0,009	0,595
P_2O_5	0,004	0,002	0,006
CO_2	—	0,194	0,194
C	—	0,135	0,135
Summe	56,362	2,850	59,222
Hierzu das produzierte Roh- und Wascheisen			105,230
		Summe	164,452

Berechnung der Zusammensetzung der Gichtgase.

Bestandteile	Pro 100 q Roheisenerzeugung [3]) vergichtet, q	Davon erscheinen in Schlacke und Gichtstaub, q	Verbleiben für Roheisen und Gichtgase, q
K_2O	0,097	0,024 [4])	0,097
Na_2O	0,056		0,032
CaO	15,034	14,982	0,052
MgO	10,493	9,173	1,320
FeO	43,765	3,593	40,172
Fe_2O_3	88,929	1,154	87,775
Al_2O_3	4,598	4,070	0,528
Mn_3O_4	6,046	2,283	3,763 [5])
CuO	0,124	0,075	0,049
SiO_2	27,847	22,938	4,909
SO_3	0,656	0,595	0,061
P_2O_5	0,117	0,006	0,111
CO_2	15,471	0,194	15,277
H_2O	36,925	—	36,925
C	80,624	0,135	80,489
N_2	0,487	—	0,487
disponibler H_2	0,947	—	0,947
Summe	332,216	59,222	272,994

1) Als Oxyd vorhanden.
2) Grösstenteils als Schwefelcalcium vorhanden.
3) Exklusive Wascheisen.
4) Die Zahl wird im folgenden ihrer Kleinheit wegen als Natron berechnet.
5) Siehe die Anmerkung bei der folgenden Tabelle.

Von dem gebildeten Roheisen waren in der Beschickung verbunden:	mit q Sauerstoff	zu q
61,443 q } 91,761 q Eisen	36,332	87,775 Fe_2O_3
30,318 „ }	8,663	38,981 FeO
3,692 „ Kohlenstoff	—	3,692 C
1,800 „ Silicium	2,057	3,857 SiO_2
0,016 „ Schwefel	0,027	0,047 SO_3
0.042 „ Phosphor	0,054	0.096 P_2O_5
2,650 „ Mangan	1,028	3,678 Mn_3O_4
0.037 „ Kupfer	0.009	0,046 CuO
99,998 q	38,170	138,172

Zieht man dies vom obigen Reste ab, so bleibt:

Bestandteile	Rest aus der vorletzten Tabelle, q	Hiervon entfallen auf	
		das Roheisen q	die Gichtgase q
K_2O	0,097	—	0,097
Na_2O	0,032	—	0,032
CaO	0,052	—	0,052
MgO	1,320	—	1,320
FeO	40,172	38,981	1,191
Fe_2O_3	87,775	87,775	—
Al_2O_3	0,528	—	0,528
Mn_3O_4	3,763	3,678	0,085 [1])
CuO	0,049	0,046	0,003
SiO_2	4,909	3,857	1,052
SO_3	0,061	0,045	0,016 [2])
P_2O_5	0,111	0,096	0,015
CO_2	15,277	—	15,277
H_2O	36,925	—	36,925
C	80,489	3,692	76,797
N_2	0,487	—	0,487
disponibler H_2	0,947	—	0,947
Summe	272,994	138,170	134,824

Bedenkt man, dass es sehr schwierig ist, die Menge des Gichtstaubes, ja selbst der erzeugten Schlacke genau zu bestimmen, sowie genaue Durchschnittsproben zur Analyse zu erhalten, so ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

In 100 Litern der Gichtgase wurden 0,0287 g Cyan gefunden; es entfallen daher auf 100 q erzeugtes Roheisen 0,154 q Cyankalium, worin enthalten sind:

1) Sollte nach dem Früheren 0,164 Sauerstoff sein.

2) Ist Sauerstoff, da der grösste Teil des Schwefels als Schwefelcalcium n der Schlacke vorhanden ist.

Kalium	0,088 q
Kohlenstoff	0,033 „
Stickstoff	0,033 „
Summe	0,154 q

Daher kommen aus dem K_2O (von der Cyankaliumbildung) 0,022 q Sauerstoff in die Gichtgase.

Kohlenstoff der Gichtgase =

= 76,797 — 0,033 = 76,764 q aus der Kohle,

und 4,166 „ „ „ CO_2

80,930 q

Die Elementarzusammensetzung der Gichtgase berechnet sich aus ihrer volumprozentischen Zusammensetzung, wie folgt:

Bestandteile	Volumproz.	Enthaltene Volumteile			
		C_2	O_2	H_2	N_2
CO_2	8,5	4,25	8,5	—	—
O_2	0,4	—	0,4	—	—
CO	28,1	14,05	14,05	—	—
CH_4	0,8	0,40	—	1,60	—
H_2	7,1	—	—	7,10	—
N_2	55,1	—	—	—	55,1
Summe	100,0	18,70	22,95	8,70	55,1

Hieraus berechnet sich die elementare Zusammensetzung der Gichtgase nach Gewichtsteilen in nachstehender Weise:

	Volumproz.	×	Molekulargewicht	=	Gewichtsteile
Kohlenstoff . .	18,70	×	24	=	448,8
Sauerstoff . .	22,95	×	32	=	734,5
Wasserstoff . .	8,70	×	2	=	17,4
Stickstoff . .	55,10	×	28	=	1542,8
	105,45				2743,5

Aus diesen und den obigen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt der Gichtgase berechnet sich die Menge an Elementarbestandteilen der Gichtgase pro 100 q Roheisenerzeugung:

Kohlenstoff in den Gichtgasen, wie oben . . . . . 80,930 q

Sauerstoff „ „ „ $= \frac{734,5 \times 80,930}{448,8} =$. 144,125 „

Wasserstoff „ „ „ $= \frac{17,4 \times 80,930}{448,8} =$. 3,316 „

Stickstoff „ „ „ $= \frac{1542,8 \times 80,930}{448,8} =$. 277,980 „

506,351 q

Hiervon stammt aus der Gichtung:

Kohlenstoff, wie oben	80,930 q
Sauerstoff von der Cyankaliumbildung	0,022 q
„ „ „ Roheisenbildung	38,170 „
„ „ „ MnO-Bildung	0,164 „
„ „ „ CO_2 des Kalksteins	11,111 „
Zusammen	49,467 q
Disponibler Wasserstoff der Kohle	0,947 q
Stickstoff = 0,487 — 0,033 =	0,454 q

Es ergiebt sich somit:

Bestandteile	Aus der Beschickung q	Durch Zersetzung von Wasser q	Aus dem Gebläsewind q	Summe q	Nach der Analyse q	Differenz q
Kohlenstoff	80,930	—	—	80,930	80,930	—
Sauerstoff	49,467	18,752	82,897	151,116	144,125	— 6,991
Wasserstoff	0,947	2,369	—	3,316	3,316	—
Stickstoff	0,454	—	277,526	277,980	277,980	—
Summe	131,798	21,121	360,423	513,342	506,351	— 6,991

In der Differenz beim Sauerstoff summieren sich alle Fehler der einzelnen Bestimmungen; teilweise kann dieselbe aber auch durch Schwankungen in der Luftzusammensetzung erklärt werden.

Somit stellt sich die vollständige Zusammensetzung der pro 100 q Roheisen entweichenden Gichtgase auf:

Kohlenstoff		80,930 q
Sauerstoff		151,116 „
Wasserstoff		3,316 „
Stickstoff		277,980 „
Wasser aus der Gichtung	36,925 q	
„ „ dem Winde $\frac{360,420 \times 0,87}{100}$ =	3,136 „	
	40,061 q	
Hiervon ab: zerlegtes Wasser	21,121 „	18,940 „
	Summe	532,282 q

oder in näheren Bestandteilen:

CO_2	67,432	mit 18,391 C	+ 49,091 O_2				
CO	141,860	„ 60,797 „	+ 81,063 „				
CH_4	2,308	„ 1,731 „	+ —	+ 0,577 H_2			
H_2	2,739	„ —	+ —	+ 2,739 „			
N_2	207,636	„ —	+ —	+ —	207,636 N_2		
Luft	91,356	„ —	+ 21,012 „	+ —	70,344 „		
H_2O	18,940	„ —	+ 16,836 „	+ 2,104 „	—		
	532,271						

Die eingeblasene Windmenge wiegt 360,423 q; da aber 1 Liter Luft bei 0° C. und 760 mm Barometerstand und 45° Breite 1,293052 g wiegt, ist dies im Luftvolum von $\frac{36042,3}{1,293052} = 27874\,m^3$, oder, da 1 q Roheisen in 8,8 Minuten gewonnen wird, pro Minute $\frac{278,74}{8,8} = 31,67\,m^3$.

Die eingeblasenen 360,423 q Luft enthielten aber $\frac{360,423 \times 0,87}{100}$ $= 3,136\ q$ Wasserdampf.

Analog der verbrauchten Windmenge berechnet sich das Volum der auf 100 q Roheisen entfallenden Gichtgasmenge und man erhält:

$$\begin{aligned}
\text{Kohlensäure} &= \frac{6743 . 2}{1,965} = 3431,6\ m^3 \\
\text{Kohlenoxyd} &= \frac{1418,6}{1,250} = 11348,8\ „ \\
\text{Methan} &= \frac{230,8}{0,715} = 322,8\ „ \\
\text{Wasserstoff} &= \frac{273,9}{0,0895} = 3060,3\ „ \\
\text{Stickstoff} &= \frac{20763,6}{1,254} = 16557,9\ „ \\
\text{Luft} &= \frac{9135,6}{1,293} = 7065,4\ „ \\
& \overline{41787,8\ m^3 \text{ von } 0^\circ C. \text{ und } 760\ mm}
\end{aligned}$$

Wärmeberechnung.

1. Durch den Wind eingeführte Wärmemenge.

				Wärmekapazität
36042,2 kg	(trockene Luft)	× 0,238	(spez. Wärme)	= 8578,8674 Cal.
313,6 „	(Wasserdampf)	× 0,481	„ „	= 150,8416 „
				8729,7090 × 350 (°C.) =
				= 3055398,2 Cal.

2. Durch die Gichtmaterialien eingeführte Wärmemengen.

	kg	Spez. Wärme	Wärmekapaz.
Erz	21618 ×	0,160 =	2318,880
Kalkstein . . .	2277 ×	0,210 =	478,170
Kohle	9378 ×	0,241 =	2260,098
Wascheisen . .	523 ×	0,130 =	67,990
			5125,138 × 17 °C. = 87127,3 Cal.

3. Durch chemische Prozesse im Hochofen gebildete Wärmemengen.

Die Zahlen lassen sich allerdings nicht ganz genau ermitteln, da einige Bildungswärmen (Schlacke u. s. w.) nicht bekannt sind.

14,3 kg *CyK* geben bei ihrer Bildung

$\frac{33915 \times 14,3}{65,1} =$ . . . . 7449,9 Cal.

1839,1 kg Kohlenstoff geben bei der Verbrennung zu CO_2

1839,1 × 8080 = ... 14859928,0 „

6079,7 kg Kohlenstoff geben bei der Verbrennung zu CO

6079,7 × 2473 = ... 15041098,1 „

173,1 kg Kohlenstoff geben bei Bildung von Methan

$\frac{230,8 \times 22000}{16} =$ . . . . 31735,0 „

Summe 29940211,0 Cal.

4. Durch chemische Prozesse im Hochofen verbrauchte Wärmemengen.

Zur Zerlegung von

11,0 kg K_2O . . .	$\frac{11 \times 140000}{94}$	=	16383,0	Cal.
8777,5 „ Fe_2O_3 . .	6144,3 × 1887	=	1216014,1	„
3898,1 „ FeO . . .	3031,8 × 1258	=	3814004,4	„
385,7 „ SiO_2 . . .	180,0 × 7830	=	1409400,0	„
4,5 „ SO_3 . . .	$\frac{4,5 \times 103230}{32}$	=	14491,7	„
367,8 „ Mn_3O_4 . .	102,8 × 4134	=	424975,2	„
4,6 „ CuO . . .	0,9 × 2394	=	2154,6	„
2112,1 „ H_2O . . .	236,9 × 34180	=	8097242,0	„
2684,6 „ $CaCO_3$ . .	$\frac{2684,6 \times 42490}{100}$	=	1140686,5	„
661,5 „ $MgCO_3$ . .	$\frac{661,5 \times 42490}{84}$	=	334493,2	„

Zur Reduktion von

235,7 kg Mn_3O_4 zu MnO $\frac{2435,7 \times 53200}{232} =$ 54048,4 „

Summe 16523893,1 Cal.

5. Wärmeentgang durch Roheisen und Schlacke.

Roheisen: 10523,0 kg × 310 (Schmelzwärme) = 3262130,0 Cal.

Schlacken: 5640,0 „ × 440 (Schmelzwärme) = 2481600,0 „

Summe 5743730,0 Cal.

6. Wärmeentgang durch den Gichtstaub.

285,0 kg × 0,175 (spez. Wärme) × 350 (Temperatur) = 24456,3 Cal.

7. Wärmeentgang durch die Gichtgase.

CO_2	6748,4 kg	× 0,216	(spez. Wärme)	= 1456,5312
CO	14186,0 „	× 0,246	„ „	= 3489,7560
CH_4	230,8 „	× 0,593	„ „	= 136,8645
H_2	275,9 „	× 3,490	„ „	= 933,4110
N_2	20763,6 „	× 0,244	„ „	= 5065,3184
Luft	9135,6 „	× 0,238	„ „	= 2174,2728
Wasser . . .	1894,0 „	× 0,481	„ „	= 911,0140
			Wärmekapazität	14167,1679

Wärmekapazität × Temperatur = Wärmemenge
14167,1679 × 127 = 1799230,3 Cal.

8. Zur Verdampfung des in der Beschickung enthaltenen Wassers verwendete Wärme.

kg	Totale Verdampfungswärme	Wärmemenge
3692,5 ×	689,5	= 2545978,8 Cal.

Wärmebilanz.

A. Produzierte Wärme.

	Cal.	%
Mit dem Winde in den Ofen eingeführte Wärmemenge	3055398,2	9,23
Durch die Gicht eingeführte Wärmemenge	87127,3	0,26
Im Ofen produzierte Wärmemenge	29940211,0	90,51
Summe	33082736,5	100,00

B. Konsumierte Wärme.

	Cal.	%
Im Ofen zu chemischen Prozessen	16521893,5	49,94
„ „ zur Verdampfung des Wassers der Gichtung	2545978,8	7,69
Zum Schmelzen von Roheisen und Schlacke	5743730,0	17,36
Wärmeverlust durch den Gichtstaub	24456,3	0,07
„ durch die Gichtgase	1799230,3	5,43
„ durch Leitung und Strahlung . . .	6447447,6	19,51
Summe	33082736,5	100,00

Die Verbrennung der Gichtgase (pro 100 q Roheisenerzeugung) liefert:

CO:	14186,0 × 2403 =	34469960 Cal.
CH_4:	230,8 × 13063 =	3014940 „
H_2:	273,9 × 34180 =	9361900 „
	zusammen:	46846800 Cal.
Hierzu die von den Gichtgasen durch ihre Temperatur dem Ofen entzogene Wärme		1799230,3 „
	macht zusammen:	48646030,3 Cal.

wovon durch Erhitzung des Gebläsewindes 30553982 Calorien (oder etwa $6^1/_4$ %) nutzbar gemacht wurden. Diese ausserordentlich kleine Ausnutzung der Gichtgase erklärt sich einesteils durch die Abkühlung der Gase auf dem Wege von der Gicht zu den Winderhitzern, teils aber auch durch die offene Gicht, bei welcher ja nur ein Teil der Gase zur Verbrennung gelangen kann.[1])

Für die Zwecke der Praxis hat Gruner ein weit einfacheres Verfahren angegeben und das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ in den Gichtgasen als Mass für die Güte des Hochofenganges aufgestellt. Seine Berechnung ist folgende:

Ist a die pro 1 kg Roheisen verbrannte Kohlenstoffmenge, b der aus dem Zuschlage (inkl. Gangart) stammende Kohlenstoff und enthält das Roheisen 3 % Kohlenstoff, so beträgt der Kohlenstoffgehalt der Gase pro 1 kg Roheisen

$$p = a + b - 0{,}03.$$

Setzt man

$$y = \text{Gewicht des } CO \text{ in den Gasen, und}$$

$$m = \frac{CO_2}{CO},$$

so ist

$$my = \text{Gewicht der } CO_2.$$

Nun ist der Kohlenstoffgehalt von CO und CO_2 zusammen gleich dem Gesamtkohlenstoffgehalte der Gase,[2]) nämlich:

$$^3/_7\, y + {}^3/_{11}\, my = p$$

und daher

$$y = \frac{77\, p}{33 + 21\, m}.$$

Bezeichnet

d den Sauerstoffgehalt des Möllers
x „ „ „ Windes,

so ist der Sauerstoffgehalt der Gase

$$^4/_7\, y + {}^8/_{11}\, my = d + x,$$

---

1) Bei geschlossener Gicht und steinernen Winderhitzern lassen sich die Gichtgase weit besser ausnutzen, indem nicht nur der Wind weit höher bis etwa 800° C. erhöht werden kann, sondern die Gichtgase überdies auch zur Dampfkesselfeuerung und zum Betriebe von Röstöfen, in neuster Zeit auch zum Betriebe von Gasmotoren dienen.

2) Wobei man von dem kleinen CH_4-Gehalte absieht.

und somit der Luftsauerstoff

$$x = \frac{y}{77}(44 + 56\,m) - d$$

$$= p\left(\frac{44 + 56\,m}{33 + 21\,m}\right) - d$$

d berechnet sich aus den Analysen von Roheisen und Möller, oder man geht nach Gruner von einer durchschnittlichen Zusammensetzung des Roheisens (graues Puddelroheisen No. III bis IV der englischen Klassifikation) aus, nämlich:

$$\begin{aligned} Fe &= 0{,}94 \\ C &= 0{,}03 \\ Si &= 0{,}02 \\ \text{Erden, u. s. w.} &= 0{,}01 \end{aligned}$$

wobei in keinem Falle für die Praxis erhebliche Fehler unterlaufen können. Unter dieser Annahme berechnet sich der Sauerstoffgehalt des Möllers zu:

$$\begin{aligned} d &= {}^8/_3\, b + {}^3/_7 \times 0{,}94 + {}^8/_7 \times 0{,}02 + {}^5/_7 \times 0{,}01 \\ &= {}^8/_3\, b + {}^1/_7\,(2{,}84 + 0{,}16 + 0{,}05) \\ &= {}^8/_3\, b + {}^1/_7\, 3{,}03 \\ &= {}^8/_3\, b + 0{,}433. \end{aligned}$$

Die Windmenge ist $= 4{,}33\,x$, deren Stickstoffgehalt $= 3{,}33\,x$, ihr Wassergehalt (im Mittel zu 8 g pro 1 m³ angenommen) $= {}^8/_{1300}$ $= 0{,}0062$ pro 1 m³, dessen Sauerstoffgehalt $= {}^8/_9\; 0{,}0062 = 0{,}0055$ (pro 1 m³ Wind).

Hat man also den zum Betriebe erforderlichen Luftsauerstoff gefunden, und will man nicht, wie oben trockene, sondern mittelfeuchte Luft in Rechnung ziehen, so hat man (wenn man den trockenen Luftsauerstoff mit z bezeichnet)

$$x = z + 0{,}0055 \times 4{,}33\, z = (1 + 0{,}0238)\, z$$

und

$$z = \frac{x}{1{,}0238} = 0{,}97677\, x$$

und somit:

Stickstoffgehalt der feuchten Luft $= 3{,}33 \times 0{,}97677\, x$
trockene Luft in der feuchten Luft $= 4{,}33 \times 0{,}97677\, x$
Gewicht der feuchten Luft $= 1{,}0062 \times 4{,}33 \times 0{,}97677\, x = 4{,}33 \times 0{,}9828.$

Die im Hochofen produzierte Wärme berechnet sich nach Gruner zu:

$$^{3}/_{7}\, y \times 2473 + (^{3}/_{11}\, m\, y - b) \times 8080 \text{ Calorien,}$$

welche sich wie folgt auf die einzelnen Ofenpartien verteilt.

1. An den Düsen:

$$[(a-0{,}08) - (0{,}302 + b - {}^{3}/_{11}\, m\, y)] \times 2473 \text{ Calorien.}$$

2. In der Reduktionszone durch Kohlenstoffoxydation ($CO_2 + C = 2\,CO$):

$$(0{,}302 + b - {}^{3}/_{11}\, m\, y) \times 2473 \text{ Calorien.}$$

3. In der Reduktionszone durch CO_2-Bildung (nach der Gleichung: $Fe_2O_3 + 3\,CO = Fe_2 + 3\,CO_2$):

$$[^{7}/_{3}\, (^{3}/_{11}\, m\, y - b)] \times 2402 \text{ Calorien.}$$

Der Hochofengang ist um so günstiger, je grösser $\frac{CO_2}{CO}$ wird, dieser Wert erreicht sein Maximum beim idealen Gange, bei welchem die Reduktion der Erze ausschliesslich durch CO bewirkt wird. Unter der Annahme, dass zur Erzeugung von 1 kg Roheisen ($0{,}97\, Fe + 0{,}03\, C$) 3748 Calorien erforderlich und dass durch Erze und Kalksteine 0,072 kg C (als CO_2) in den Ofen gebracht werde, berechnet sich für den idealen Gang:

Zur Reduktion erforderliche Kohlenstoffmenge $= {}^{3}/_{4} \times {}^{3}/_{7} \times 0{,}97 = 0{,}312$ kg. Totale Verbrennungswärme derselben $= 0{,}312 \times 8080 = 2521$ Calorien. Es fehlen somit noch 1227 Calorien, um den erforderlichen Wärmeaufwand zu decken. Um dieselben zu gewinnen, müssen $\frac{1227}{2473} = 0{,}496$ kg Kohlenstoff zu CO verbrannt werden.

Somit beträgt der Kohlenstoffgehalt der		
Gichtgase.	0,312 + 0,073 =	
(aus dem Kalkstein u.s.w.)		0,384 kg C
als CO_2, und		0,396 „ C
als CO		
	zusammen	0,780 kg C

Ferner enthalten die Gichtgase beim idealen Gange:

$$CO_2 = {}^{11}/_{3} \times 0{,}384 = 1{,}408 \text{ kg}$$
$$CO = {}^{7}/_{3} \times 0{,}496 = 1{,}157 \text{ „}$$

und es ist

$$\frac{CO_2}{CO} = 1{,}217.$$

Wendet man diese Berechnung auf das oben gegebene Beispiel an, so hat man:

Kohlenverbrauch pro 1 t Roheisen . .	937,8 kg
Kohlenstoff	806,24 „
Erz	2161,8 „
Kalkstein	227,7 „
Schlacke	564,0 „
Windtemperatur	350° *C*
Gastemperatur	127° *C*

Hieraus berechnet sich zunächst pro 1 kg Roheisen:

Kohlenstoff des Brennstoffes . .	$a = 0{,}806$ kg
„ „ Kalksteins . . .	$b = 0{,}003$ „
	$a + b = 0{,}809$ kg
Ab Kohlenstoff des Roheisens . .	0,030 „
Bleibt Kohlenstoff in den Gasen .	$p = 0{,}779$ kg

Die Gasanalyse ergiebt: $\frac{CO_2}{CO} = m = 0{,}475$

Gasgewicht:

$CO_2 = m \cdot y =$		0,581 kg
darin Kohlenstoff	0,159 kg	
$CO = y = \frac{77\,p}{33 + 21\,m} =$		1,395 „
darin Kohlenstoff	0,598 „	
Luftsauerstoff $x = p\left(\frac{44 + 56\,m}{33 + 21\,m}\right) - ({}^8/_3\,b + 0{,}433)$ $= 1{,}279 - 0{,}435 = 0{,}844$		
Trockener Luftsauerstoff $z = 0{,}97677\,x = 0{,}824$		
Stickstoff $= 3{,}33\,z =$		2,744 „
Kohlenstoffsumme	0,757 kg	
Wahres Gewicht der Gase		4,720 kg
Wasser der Kohle		0,096 „
Nassgewicht der Gase		4,816 kg

Luftgewicht:

Sauerstoff der trockenen Luft $z =$	0,824 kg
Stickstoff $N =$	2,744 „
Summa	3,568 kg
Feuchtigkeit $= 0{,}0062 \times 3{,}568 =$	0,022 „
Nassgewicht der Luft	3,590 kg
Windwärme $= 3{,}590 \times 0{,}24 \times 350 =$ . .	302 Cal.

Produzierte Wärme:

durch CO_2: $(^3/_{11}\, m \cdot y - b)$ 8080 = ...	1260 Cal.
„ CO: $^3/_7\, y \times 2473$ = ...	1479 „
Summa	2739 Cal.
Mithin pro 1 kg Kohlenstoff	3632 „

Verteilung der Wärmeproduktion:

Reduktionszone: C zu CO	
$(0{,}302 + b - ^3/_{11}\, m\, y) \times 2473$ = ...	361 Cal.
Reduktionszone: CO zu CO_2	
$[^7/_3\, (^3/_{11}\, m\, y - b)] \times 2402$ = ...	874 „
An den Düsen:	
$[(a - 0{,}08) - (0{,}302 + b - ^3/_{11}\, m\, y)] \times 2473$ =	1558 „
dazu die Windwärme	302 „
Totalwärme des Hochofens	3095 Cal.

Wärmeverbrauch:

Eisenreduktion und Schmelzung . . .	2052 Cal.
Schlackenschmelzung	248 „
Kalkzersetzung	148 „
Wasserverdampfung	255 „
Gaswärme	180 „
sonstige Verluste (Differenz)	212 „
Summa	3095 Cal.

Ein Vergleich dieser Werte mit den beim vollständigen Heizversuche ermittelten zeigt, welche Abweichungen durch Anwendung der gekürzten Methode hervorgerufen werden.

C. Cochrane trachtete das Verfahren noch weiter zu vereinfachen. Im folgenden soll ein kurzer Auszug seines beim Meeting der Mechanical Engineers in London gehaltenen Vortrags samt den vereinfachten (und auf metrisches Gewicht umgerechneten) Tabellen gegeben werden.

Jede Ersparnis in den zum Erblasen von 100 kg Roheisen erforderlichen Brennmaterialien hängt von folgenden Bedingungen ab:

1. Von der Temperatur des dem Ofen zugeführten Windes,
2. von der Temperatur der abziehenden Gase,
3. von der Kohlenstoffmenge, welche als CO entweicht, ohne Rückreduktion zu erleiden.

Allgemein gilt, wenigstens bis zu gewissen Grenzen, die oben schon erwähnt wurden:

1. Je heisser der Wind, desto geringer der Brennmaterialverbrauch,

2. je kälter die abziehenden Gase, desto geringer der Verlust an Brennmaterial, und

3. je grösser das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$, desto grösser die Ersparnis an Brennmaterial.

Den folgenden Betrachtungen liegt die Annahme eines Roheisens mit 94% Fe, 3% C und 3% anderen Bestandteilen zu Grunde. Zur Reduktion von 94 kg Fe aus Fe_2O_3 sind 30,215 kg C (= 110,77 kg CO_2) erforderlich.

Einfluss der Windtemperatur. Die Wärmemenge, welche durch den Wind in den Ofen gelangt, ist vom Gewicht und Temperatur desselben abhängig. Tabelle I enthält in Spalte 3 die diesbezüglichen Angaben, in welchen die Wärmemengen in Gewichtsteilen Kohlenstoff ausgedrückt sind, welche zu CO verbrennen müssten, wenn Wind von 0° C. eingeblasen würde. Die spezifische Wärme des Windes ist mit 0,289 und die Bildungswärme von CO (bezogen auf 1 Gewichtsteil C) mit 2473 Calorien angenommen. Beispiel: Erhöht man die Wärmetemperatur von 316° C. auf 593° C. bei einer Windmenge von 300 kg pro 100 kg Roheisen, so resultiert hieraus eine Kohlenstofferspарnis von $3 \times 5{,}72 - 3 \times 3{,}05 = 3 \times 2{,}67 = 8{,}01$ kg, wobei noch überdies eine Verminderung des Windquantums um rund 46 kg eintreten würde. Die thatsächliche Ersparung würde somit $2{,}54 \times 5{,}72 - 3 \times 3{,}05 = 14{,}53 - 9{,}15 = 5{,}38$ kg Kohlenstoff betragen. Hätte die verwendete Kohle 66 ²/₃ % Kohlenstoff enthalten, so betrüge die Brennstoffersparnis etwa 8,07 kg.

Einfluss der Gichtgastemperatur. Tabelle I enthält in Spalte 4 die hierdurch verursachten Wärmeverluste in demselben Masse wie oben ausgedrückt. Hierbei wurde die spezifische Wärme der Gichtgase mit 0,237 angenommen.

Die wichtigste Anwendung, welche diese Tabelle finden kann, ist wohl die, dass sie bei einem bestimmten Ofen, dessen Normalzustand der Gichtgase bekannt ist, eine durch Versetzungen u. s. w. entstandene Unregelmässigkeit anzeigt. In dergleichen Fällen zeigt die Tabelle, dass der Hochofen eine Verringerung seiner Leistungsfähigkeit erlitten hat.

Tabelle I. Wärmemengen, welche durch 100 kg Wind und Gichtgase von verschiedenen Temperaturen dem Hochofen zugeführt, bezw. entzogen werden, ausgedrückt durch die zu deren Erzeugung erforderlichen Kilogramme Kohlenstoff, wenn er zu CO verbrennt.

Temperatur in		100 kg Wind	100 kg Gichtgase
		nebenstehender Temperatur	
		bringen mit sich	entführen
°C.	°F.	eine Wärmemenge, entsprechend der Verbrennung von kg Kohlenstoff zu Kohlenoxyd	
10	50	0,10	—
38	100	0,35	—
66	150	0,65	—
93	200	0,90	—
121	250	1,17	1,16
149	300	1,44	1,43
177	350	1,82	1,70
204	400	1,97	1,97
232	450	2,24	2,22
260	500	2,51	2,49
288	550	2,79	2,76
316	600	3,05	3,03
344	650	3,32	3,30
371	700	3,59	3,56
399	750	3,86	3,82
427	800	4,13	4,09
454	850	4,39	4,35
482	900	4,66	4,62
510	950	4,93	4,89
538	1000	5,20	5,16
566	1050	5,47	—
593	1100	5,72	—
621	1150	6,00	—
649	1200	6,27	—
677	1250	6,54	—
707	1300	6,81	—
732	1350	7,07	—
760	1400	7,35	—
788	1450	7,61	—
816	1500	7,88	—
843	1550	8,15	—
871	1600	8,41	—

Der Einfluss der Reduktion ist der wichtigste, wie aus der Vergleichung der Verbrennungswärme von 1 kg C zu CO

(2473) und CO_2 (8080 Cal.) hervorgeht; es liefert nämlich 1 kg zu CO_2 verbrannter Kohlenstoff soviel Wärme, wie 3,27 kg zu CO verbrannter Kohlenstoff.

Tabelle II enthält nun den Kohlenstoffverbrauch pro 100 kg Roheisen und das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ sowohl für ideale Hochöfen (bei welchen keine Rückreduktion stattfindet) als für solche, in welchen $2^1/_2$, 5, $7^1/_2$, 10, $12^1/_2$ und 15 kg Kohlenstoff von CO_2 zu CO rückreduziert werden, was die Bedeutung der Gichtgasanalysen klar vor Augen führt. Hierbei wurde ein Kalkzuschlag von 62,5 kg (mit 27,5 kg CO_2) pro 100 kg Roheisen angenommen, so dass sich der CO_2-Gehalt der Gase (bei idealem Gange) zu $110{,}77 + 27{,}50 = 137{,}27$ kg berechnet.

Tabelle II zeigt, dass sich aus dem Verhältnisse $\frac{CO_2}{CO}$ in den Gichtgasen der Kohlenstoffverbrauch nicht ableiten lässt. Die Verhältniszahl $\frac{CO_2}{CO} = 0{,}61$ könnte ebensogut vom idealen Betriebe mit 130 kg Kohlenverbrauch, als bei Rückreduktion von 2,5 kg C und 120,65 kg Kohlenverbrauch, oder bei Rückreduktion von 5 kg C und 111 kg Kohlenverbrauch u. s. w. herrühren.

Betrachtet man jedoch die Gasanalyse im Zusammenhange mit dem Kohlenverbrauche und anderen gleichzeitigen Umständen, so wird sie unschätzbar. Um dies deutlich zu machen, sowie um aus den erwähnten Daten ohne langwierige Rechnung Nutzen ziehen zu können, dient Tabelle III, welche den Koksverbrauch pro 100 kg Roheisen, den CO_2-, CO- und N_2-Gehalt der Gichtgase, die Menge des von Roheisen, sowie durch Rückreduktion von CO_2 absorbierten Kohlenstoffes, die vor den Formen zu verbrennende Kohlenstoffmenge, sowie den Sauerstoff- und Stickstoffgehalt des Windes für idealen Gang und bei Rückreduktion von $2^1/_2$, 5, $7^1/_2$, 10, $12^1/_2$ und 15 kg C enthält.

Tabelle II.

Idealer Hochofen (kein CO_2 wird zu CO rückreduziert); im Roheisen: 3% C; C im $CaCO_3$ = 7,5 kg; C im CO_2 aus Fe_2O_3 = 30,215 kg		2,5 kg		5,0 kg		7,5 kg		10,0 kg		12,5 kg		15,0 kg	
		C werden von CO_2 zu CO rückreduziert; hieraus berechnet sich der Mehrbedarf an C zur Ausgleichung des Wärmeverlustes											
		C in CO_2 aus Fe_3O_4 =											
		27,715 kg		25,215 kg		22,715 kg		20,215 kg		17,715 kg		15,215 kg	
C pro 100 kg Roheisen	$\frac{CO_2}{CO}$	C pro 100 kg Roheisen	$\frac{CO_2}{CO}$	C pro 100 kg Roheisen	$\frac{CO_2}{CO}$	C pro 100 kg Roheisen	$\frac{CO_2}{CO}$	C pro 100 kg Roheisen	$\frac{CO_2}{CO}$	C pro 100 kg Roheisen	$\frac{CO_2}{CO}$	C pro 100 kg Roheisen	$\frac{CO_2}{CO}$
50	3,53	55,65	2,22	61,3	1,55	67,0	1,15	72,65	0,88	78,35	0,69	84,0	0,54
55	2,72	60,65	1,85	66,3	1,35	72,0	1,03	76,65	0,80	83,35	0,63	89,0	0,50
60	2,21	65,65	1,58	71,3	1,19	77,0	0,92	82,65	0,73	88,35	0,59	94,0	0,47
65	1,86	70,65	1,38	76,3	1,07	82.0	0,84	86,65	0,68	93,35	0,54	99,0	0,44
70	1,61	75,65	1,23	81,3	0,97	87,0	0,77	92,65	0,63	98,35	0,51	104,0	0,41
75	1,41	80,65	1,11	86,3	0,88	92,0	0,72	96,65	0,58	103,85	0,47	109.0	0,39
80	1,27	85,65	1,01	91,3	0,81	97,0	0,66	102,65	0,55	108,35	0,45	114,0	0,37
85	1,14	90,65	0,92	96,3	0,76	102,0	0,62	106,65	0,52	113,35	0,43	119,0	0,36
90	1,04	95,65	0,85	101,3	0,70	107,0	0,58	112,65	0,49	118,35	0,40	124,0	0,34
95	0,96	100,65	0,80	106,3	0,66	112,0	0,55	116,65	0,46	123,35	0,38	129,0	0,32
100	0,89	105,65	0,74	111,3	0,62	117,0	0,52	122,65	0,44	128,35	0,37	134,0	0,30
105	0,83	110,65	0,70	116,3	0,58	122,0	0,49	126,65	0,42	133,35	0,35	139,0	0,29
110	0,77	115,65	0,65	121,3	0,55	127,0	0,47	132,65	0,40	138,35	0,34	144,0	0,28
115	0,72	120,65	0,61	126,3	0,52	132,0	0,45	136,65	0,38	143,35	0,32	149,0	0,27
120	0,68	125,65	0,58	131,3	0,49	137,0	0,43	142,65	0,36	148,35	0,31	154,0	0,26
125	0,64	130,65	0,55	136,3	0,47	142,0	0,41	146,65	0,35	153,35	0,30	159,0	0,25
130	0,61	135,65	0,52	141,3	0,45	147,0	0,39	152,65	0,33	158,35	0,29	164,0	0,24
135	0,58	140,65	0,50	146,3	0,44	152,0	0,38	156,65	0,32	163,35	0,28	169,0	0,236
140	0,55	145,65	0,48	151,3	0,42	157,0	0,36	162,65	0,31	168,35	0,27	174,0	0,23
145	0,53	150,65	0,46	156,3	0,40	162,0	0,35	166,65	0,30	173,35	0,26	179,0	0,22
150	0,51	155,65	0,44	161,3	0,38	167,0	0,34	172,65	0,29	178,35	0,25	184,0	0,215
155	0,49	160,65	0,42	166,3	0,37	172,0	0,32	176,65	0,28	183,36	0,24	189,0	0,208
160	0,47	165,65	0,41	171,3	0,36	177,0	0,31	182,65	0,27	188,35	0,236	194,0	0,203
165	0,45	170,65	0,39	176,3	0,35	182,0	0,30	186,65	0,26	193,35	0,23	199,0	0,197
170	0,43	175,65	0,38	181,3	0,34	187,0	0,29	192,65	0,25	198,35	0,22	204,0	0,191

Tabelle III. Wind- und Gichtgasmengen pro 100 kg erzeugtes Roheisen mit 3% C.

C pro 100 kg Roheisen		Gichtgase				Absorbierter Kohlenstoff	C, für den durch den Wind Sauerstoff zugeführt werden muss	Wind		
in idealen Hochöfen	bei Rückreduktion der unten gegebenen Menge	CO_2	CO	N	Summe			$O = {}^4/_3\,C$	$N = 3^1/_3\,O$	Summe $= O + N$
					A. Ideale Hochöfen.					
50	—		39,15	208,60	386,00		47,0	62,65	208,60	271,25
55	—		50,80	230,95	420,00		52,0	69,35	230,95	300,30
60	—		62,50	253,10	453.85		57,0	76,00	253,10	329,10
65	—		74,15	275,20	487,60		62,0	82,65	275,20	357,85
70	—		85,80	297,55	521,65		67,0	89,35	297,55	386,90
75	—		97,50	319,70	555,40		72,0	96,00	319,70	415,17
80	—		109,15	341,80	589,20		77,0	102,65	341,80	444,45
85	—		120,75	364,15	623,15		82,0	109,35	364,15	479,50
90	—		132,65	386,25	657,15		87,0	116,00	386,25	502,25
95	—		144,20	408,45	690,90		92,0	122,65	408,45	531,10
100	—		155,85	430,55	724,65		97,0	129,35	430,55	559,90
105	—		167,55	452,70	758,50		102,0	136,00	452,70	588,70
110	—		179,20	475,00	792,45		107,0	142,65	475,00	617,65
115	—	138,25	190,85	497,20	826,30	3,0	112,0	149,35	497,20	646,55
120	—		202,65	519,40	860,30		117,0	156,00	519,40	675.40
125	—		214,20	541,60	894,50		122,0	162,65	541,60	704,25
130	—		225,85	563,80	927,90		127,0	169,35	563,80	733,15
135	—		237,55	586,00	961,80		132,0	176,00	586,00	762,00
140	—		249,20	608.20	995,65		137,0	182,65	608,20	790,85
145	—		260,85	630,40	1029,50		142,0	189,85	630,40	819,75
150	—		272,65	652,60	1063,50		147,0	196,00	652,60	848,60
155	—		284,20	674,80	1097,25		152,0	202,65	674,80	877,45
160	—		295,85	697,00	1131,10		157,0	209,35	697,00	906,95
165	—		307,65	719,20	1165,10		162,0	216,00	719,20	935,20
170	—		319,20	741,40	1198,85		167,0	222.65	741,40	964,05
175	—		330,85	763,60	1232,70		172,0	229,35	763,60	992,95
					B. Bei Rückreduktion von 2,5 kg C.					
50	55,65		58,20	222,60	409,90		50,15	66,85	222,60	289,45
55	60,65		69,85	244,90	443,85		55,15	73,55	244,90	318,45
60	65,65		81,50	267,05	477,65		60,15	80,20	267,05	347,25
65	70,65		93,50	289,20	511,45		65,15	86,85	289,20	376,05
70	75,65		104,85	311,50	545,45		70,15	93,55	311,50	405,05
75	80,65		116,50	333,65	579,25		75,15	100,20	333,65	433,85
80	85,65		128,20	355,80	613,10		80,15	106,85	355,80	462,65
85	90.65	129,10	139,80	378,10	647,00	3,0 + 2,5 = 5,5	85,15	113,55	378,10	491,65
90	95,65		151,70	400,25	681,05		90,15	120,20	400,25	520,45
95	100,65		163,25	422,40	714,75		95,15	126,85	422,40	549,25
100	105,65		174,90	444,70	748,70		100,15	139,55	444,70	578,25
105	110,65		186,60	466,85	782,55		105,15	140,20	466,85	607,05
110	115,65		198,25	489,00	816,35		110,15	146,85	489,00	635,85
115	120,65		209,90	511,30	850,30		115,15	153,55	511,30	664,85
120	125,65		221,70	533,45	884,25		120,15	160,20	533,45	693,65

C pro 100 kg Roheisen: in idealen Hochöfen	*C* pro 100 kg Roheisen: bei Rückreduktion der unten gegebenen Menge	Gichtgase: CO_2	Gichtgase: CO	Gichtgase: *N*	Gichtgase: Summe	Absorbierter Kohlenstoff	*C*, für den durch den Wind Sauerstoff zugeführt werden muss	Wind: $O = \frac{4}{3} C$	Wind: $N = 3^1/_3\, O$	Wind: Summe $= O + N$
B. Bei Rückreduktion von 2,5 kg C.										
125	130,65	129,10	233,25	555,60	917,95	3,0 + 2,5 = 5,5	125,15	166,85	555,60	722,45
130	135,65		244,90	577,90	951,90		130,15	173,55	577,90	751,45
135	140,65		256,60	600,05	985,75		135,15	180,20	600,05	780,25
140	145,65		268,25	622,20	1019,55		140,15	186,85	622,20	809,05
145	150,65		279,90	644,50	1053,50		145,15	193,55	644,50	838,05
150	155,65		291,70	666,65	1087,45		150,15	200,20	666,65	866,85
155	160,65		303,25	688,80	1121,15		155,15	206,85	688,80	895,65
160	165,65		314,95	711,10	1155,15		160,15	213,55	710,10	924,65
165	170,65		326,70	733,25	1189,05		165,15	220,20	733,25	953,45
170	175,65		338,25	755,40	1222,75		170,15	226,85	755,40	982,25
C. Bei Rückkohlung von 5 kg C.										
50	61,3	119,9	77,20	236,60	433,70	3,0 + 5,0 = 8,0 kg	53,3	71,05	236,60	307,65
55	66,3		88,25	258,90	467,65		58,3	77,75	258,90	336,65
60	71,3		100.55	281,05	501,50		63,3	84,40	281,05	365,45
65	76,3		112,20	303,15	535,25		68,3	91,05	303,15	394,20
70	81,3		123,85	325,50	569,25		73,3	97,75	325,50	423,25
75	86,3		135,55	347,65	603,10		78,3	104,40	347,65	452,05
80	91,3		147,20	369,95	637,05		83,3	111,10	369,95	481,05
85	96,3		158,80	392,10	670,80		88,3	117,75	392,10	509,85
90	101,3		170,70	414,25	704,85		93,3	124,40	414,25	538,65
95	106,3		182,25	436,35	738,50		98,3	131,05	436,35	567,40
100	111,3		193,90	458,65	772,45		103,3	137,75	458,65	596,40
105	116,3		205,60	480,85	806,35		108,3	144,40	480,85	625,25
110	121,3		217,25	502,95	840,10		113,3	151,05	502,95	654,00
115	126,3		228,90	525,30	874,10		118,3	157,75	525,30	683,05
120	131,3		240,70	547,45	908,05		123,3	164,40	547,45	711,85
125	136,3		252,25	569,55	941,70		128,3	171,05	569,55	740,60
130	141,3		263,90	591,90	975,70		133,3	177,75	591,90	769,65
135	146,3		275,60	614,05	1009,55		138,3	184,40	614,05	798,45
140	151,3		287,25	636,15	1043,30		143,3	191,05	636,15	827,20
145	156,3		298,90	658,50	1077,30		148,3	197,75	658,50	856,25
150	161,3		310,70	680,65	1111,25		153,3	204,40	680,65	885,05
155	166,3		322,25	702,75	1144,90		158,3	211,05	702,75	913,80
160	171,3		333,90	725,10	1178,90		163,3	217,55	725,10	942,85
165	176,3		345,70	747,25	1212,85		168,3	224,40	747,25	971,65
D. Bei Rückkohlung von 7,5 kg C.										
50	67,0	110,75	96,35	250,90	458,00	3,0 + 7,5 = 10,5 kg	56,5	75,35	250,90	326,25
55	72,0		108,05	273,05	491,85		61,5	82,00	273,05	355,05
60	77,0		119,70	295,20	525,65		66,5	88,65	295,20	383,85
65	82,0		131,35	317,50	559,60		71,5	95,35	317,50	412,85
70	87,0		143,05	339,65	593,45		76,5	102,00	339,65	441,65
75	92,0		154,70	361,80	627,25		81,5	108,65	361,80	470,45

D. Bei Rückkohlung von 7,5 kg C.

C pro 100 kg Roheisen: in idealen Hochöfen	C pro 100 kg Roheisen: bei Rückreduktion der unten gegebenen Menge	Gichtgase: CO_2	Gichtgase: CO	Gichtgase: N	Gichtgase: Summe	Absorbierter Kohlenstoff	C, für den durch den Wind Sauerstoff zugeführt werden muss	Wind: $O = \frac{4}{3} C$	Wind: $N = 3\frac{1}{3} O$	Wind: Summe $= O + N$
80	97,0	110,75	166,30	384,10	661,15	3,0 + 7,5 = 10,5 kg	86,5	115,35	384,10	499,45
85	102,0		177,90	406,25	694,90		91,5	122,00	406,25	528,25
90	107,0		189,80	428,40	728,95		96,5	128,65	428,40	557,05
95	112,0		201,35	450,70	762,80		101,5	135,35	450,70	586,05
100	117,0		213,00	472,85	796,60		106,5	142,00	472,85	614,85
105	122,0		224,70	495,00	830,45		111,5	148,65	495,00	643,65
110	127,0		236,35	517,30	864,40		116,5	155,35	517,30	672,65
115	132,0		248,00	539,45	898,20		121,5	162,00	539,45	701,45
120	137,0		259,80	561,70	932,50		126,5	168,65	561,60	730,25
125	142,0		271,35	583,90	966,00		131,5	175,35	583,90	759,25
130	147,0		283,00	606,05	999,80		136,5	182,00	606,05	788,05
135	152,0		294,70	628,20	1033,65		141,5	188,65	628,20	816,85
140	157,0		306,80	650,50	1067,55		146,5	195,35	650,50	845,85
145	162,0		317,95	672,65	1101,35		151,5	202,00	672,65	874,65
150	167,0		329,65	694,80	1135,20		156,5	208,65	694,80	903,45
155	172,0		341,30	717,10	1169,15		161,5	215,35	717,10	982,45
160	177,0		352,95	739,25	1202,95		166,5	222,00	739,25	961,25

E. Bei der Rückkohlung von 10 kg C.

C pro 100 kg Roheisen: in idealen Hochöfen	C pro 100 kg Roheisen: bei Rückreduktion der unten gegebenen Menge	Gichtgase: CO_2	Gichtgase: CO	Gichtgase: N	Gichtgase: Summe	Absorbierter Kohlenstoff	C, für den durch den Wind Sauerstoff zugeführt werden muss	Wind: $O = \frac{4}{3} C$	Wind: $N = 3\frac{1}{3} O$	Wind: Summe $= O + N$
50	72,65	101,6	115,40	264,90	481,90	3,0 + 10,0 = 13,0 kg	59,65	79,55	264,90	344,45
55	77,65		127,05	287,00	515,65		64,65	86,20	287,00	329,70
60	82,65		138,75	309,20	549,55		69,65	92,85	309,20	402,05
65	87,65		150,40	331,50	583,50		74,65	99,55	331,50	431,05
70	92,65		162,05	353,65	617,30		79,65	106,20	353,65	459,85
75	97,65		173,70	375,80	651,10		84,65	112,85	375,80	488,65
80	102,65		185,35	398,10	685,05		89,65	119,55	398,10	517,65
85	107,65		196,95	420,25	718,80		94,65	126,20	420,25	546,45
90	112,65		208,85	442,40	752,85		99,65	132,85	442,40	575,25
95	117,65		220,40	464,70	786,70		104,65	139,55	464,70	604,25
100	122,65		232,05	486,85	820,50		109,65	146,20	486,85	633,05
105	127,65		243,75	509,00	854,35		114,65	152,85	509,00	661,85
110	132,65		255,40	531,30	888,30		119,65	159,55	531,30	690,85
115	137,65		262.05	553,45	917,10		124,65	166.20	533,45	719,65
120	142,65		278,85	575,60	956,05		129,65	172,85	575,60	748,45
125	147,65		290,35	597,90	989,85		134,65	179,55	597,90	777,45
130	152,65		302,00	620,05	1023,65		139,65	186,20	620,05	806,25
135	157,65		313,65	642,15	1057,40		144,65	192,85	642,15	835,00
140	162,55		325,80	664,50	1091,40		149,65	199,55	664,50	864,05
145	167,65		337,00	686,60	1125,20		154,65	206,20	686,60	892,80
150	172,65		348,65	708,75	1159,00		159,65	212,85	708,75	921,60
155	177,65		360,30	731,10	1193,00		164,65	219,55	731,10	950,65

F. Reduktion von 12,5 kg C.

C pro 100 kg Roheisen: in idealen Hochöfen	C pro 100 kg Roheisen: bei Rückreduktion der unten gegebenen Menge	Gichtgase: CO_2	Gichtgase: CO	Gichtgase: N	Gichtgase: Summe	Absorbierter Kohlenstoff	C, für den durch den Wind Sauerstoff zugeführt werden muss	Wind: $O = {}^4/_3\,C$	Wind: $N = 3^1/_3\,O$	Wind: Summe $= O + N$
50	78,35	92,4	134,50	279,05	505,95	3,0 + 12,5 = 15,5 kg	62,85	83,80	279,05	362,85
55	83,35		146,20	301,20	539,80		67,85	90,45	301,20	391,65
60	88,35		157,85	323,50	573,75		72,85	97,15	323,50	420,65
65	93,35		169,50	345,65	607,55		77,85	103,80	345,65	449,45
70	98,35		181,20	367,80	641,40		82,85	110,45	367,80	478,25
75	103,35		192,85	390,10	675,35		87,85	117,15	390,10	507,25
80	108,35		204,45	412,25	709,10		92,85	123,80	412,25	536,05
85	113,35		216,05	434,40	742,85		97,85	130,45	434,44	564,85
90	118,35		227,95	456,55	776,90		102,85	137,10	456,55	593,65
95	123,35		239,50	478,85	810,75		107,85	143,80	478,85	622,65
100	128,35		251,15	501,00	844,55		112,85	150,45	501,00	651,45
105	133,35		262,85	523,15	878,40		117,85	157,10	523,15	680,25
110	138,35		274,50	545,45	912,35		122,85	163,80	545,45	709,25
115	143,35		286,15	567,60	946,15		127,85	170,45	567,60	738,05
120	148,35		297,80	589,90	980,10		132,85	177,15	589,90	767,05
125	153,35		309,45	612,05	1013,90		137,85	183,80	612,05	795,85
130	158,35		321,15	634,20	1047,57		142,85	190,45	634,20	824,65
135	163,35		332,80	656,50	1081,70		147,85	197,15	656,50	853,65
140	168,35		344,45	678,65	1115,50		152,85	203,80	678,65	882,45
145	173,35		356,10	700,80	1149,30		157,85	210,45	700,80	911,25

G. Bei Rückkohlung von 15 kg C.

C pro 100 kg Roheisen: in idealen Hochöfen	C pro 100 kg Roheisen: bei Rückreduktion der unten gegebenen Menge	Gichtgase: CO_2	Gichtgase: CO	Gichtgase: N	Gichtgase: Summe	Absorbierter Kohlenstoff	C, für den durch den Wind Sauerstoff zugeführt werden muss	Wind: $O = {}^4/_3\,C$	Wind: $N = 3^1/_3\,O$	Wind: Summe $= O + N$
50	84,0	83,25	153,55	239,05	529,85	3,0 + 15,0 = 18,0 kg	66,00	88,00	239,05	381,05
55	89,0		165,20	315,20	563,65		71,00	94,65	315,20	409,85
60	94,0		176,85	337,50	597,60		76,00	101,35	337,50	438,85
65	99,0		188,55	359,65	631,45		81,00	108,00	359,65	467,65
70	104,0		200,20	381,80	665,25		86,00	114,65	381,80	496,45
75	109,0		211,85	404,10	699,20		91,00	121,35	404,10	525,45
80	114,0		223,50	426,25	733,00		96,00	128,00	426,25	554,25
85	119,0		235,10	448,40	766,75		101,00	134,65	448,40	583,05
90	124,0		246,80	470,70	800,75		106,00	141,35	470,70	612,05
95	129,0		258,55	492,85	834,65		111,00	148,00	492,85	640,85
100	134,0		270,15	514,95	868,85		116,00	154,65	514,95	669,60
105	139,0		281,80	537,30	902,35		121,00	161,35	537,30	698,65
110	144,0		293,45	559,45	936,15		126,00	168,00	559,45	727,45
115	149,0		305,15	581,60	970,00		131,00	174,65	581,60	756,25
120	154,0		316,80	604,00	1004,05		136,00	181,35	604,00	785,35
125	159,0		328,45	626,05	1037,75		141,00	188,00	625,05	814,05
130	164,0		340,15	648,20	1071,60		146,00	194,65	648,20	842,85
135	169,0		351,80	670,50	1105,55		151,00	201,35	670,50	871,85
140	174,0		363,45	692,65	1139,35		156,00	208,00	692,65	900,65
145	179,0		375,10	714,75	1173,10		161,00	214,65	714,75	929,40

Diese Tabelle bietet nun die Möglichkeit, für den Gang eines jeden Hochofens, vorausgesetzt, dass er auf Clevelander Erze mit 41—42 % Eisengehalt in geröstetem Zustande und einem Schlackenfalle von ca. 150 kg Schlacke pro Meterzentner Roheisen geht, einen Normalbetrieb festzustellen und hiernach den Unterschied gegen einen unter idealen Verhältnissen arbeitenden Hochofen zu bestimmen. Um ein Beispiel herauszugreifen, gab der Hochofen No. 3 (20454 Kubikfuss Rauminhalt) der Ormesby-Eisenwerke (Tabelle IV) das Verhältnis

$$\frac{CO_2}{CO} = 0{,}424.$$

Die Windtemperatur betrug 700° C., die der Gichtgase 340° C., der Kohlenstoffgehalt der Kohle 109,90 kg. Der Tabelle II zufolge entspricht die Verhältniszahl 0,424 einer ganzen Reihe von unter verschiedenen Verhältnissen arbeitenden Hochöfen. Ziehen wir indes den Kohlenstoffverbrauch von 109,90 kg in Betracht, so ergiebt sich sofort, dass die in den vorletzten Hauptreihen angegebenen Ziffern 0,45 für die Verhältniszahl, und 108,35 für den Kohlenstoffverbrauch die am nächsten stehenden sind; mit anderen Worten, dass unser Hochofen unter Bedingungen arbeitet, welche eine Rückreduktion von 12,5 kg C. aus CO_2 zu CO gestatten, während der korrespondierende ideale Hochofen, bei welchem diese Rückreduktion nicht stattgefunden hätte, nur 80 kg C beanspruchen würde. Der entstehende Verlust beziffert sich daher auf 109,90 — 80 = 20,90 kg C, welche man ersparen könnte, wenn es gelänge die Rückreduktion zu vermeiden.

Um die Verhältnisse der Tabellen I, II und III beurteilen zu können, sind in Tabelle IV eingehende Betriebsangaben mehrerer Werke zusammengestellt und daraus mit Hilfe der ersten Tabellen die Wärmewerte berechnet.

Tabelle IV. Betriebsverhältnisse einiger Hochöfen.

Datum u. Nummer des Ofens	November 1881								Mai 1882 No. 1 u. 2 (Mittel)	Mai 1882 No. 3 u. 4 (Mittel)	November 1881 No. 4
	No. 2				No. 3						
Rauminhalt in Kubikfuss (engl.)	35013				20454				$\frac{33400 + 35013}{2} = 34206$	20454	20454
Chemische Zusammensetzung der Gichtgase Gewichtsproz.	CO_2 18,36	CO 26,06	H_2 0,07	N_2 54,91	CO_2 18,42	CO 31,66	H_2 0,12	N_2 54,80	—	—	—

Datum und Nummer des Ofens	November 1881		Mai 1882 No. 1 u. 2 (Mittel)	Mai 1882 No. 3 u. 4 (Mittel)	November 1881 No. 4
	No. 2	No. 3			
Gewichtsverhältnis: $\frac{CO_2}{CO}$ . . .	0,688	0,424	berechnet auf 0,90	berechnet auf 0,59	berechnet auf 0,37
Durchschnittstemperatur des Windes im betreffenden Monate	680°	700°	810°	800°	727°
Temperatur der Gichtgase $t°$ C	179°	340°	214°	305°	—
Koksverbrauch per 100 kg Roheisen, kg	99,05	120,60	92,00	107,25	128,90
Aschengehalt der Koke in kg .	8,80 (8,91 %)	10,70 (8,91 %)	9,00 (9,79 %)	10,50 (9,79 %)	11,0 (8,87 %)
Kohlenverbrauch, pro 100 kg Roheisen, Differenz	90,25	109,90	83,00	96,75	113,80
Kohle aus dem Kalkstein . .	7,25	7,20	6,50	6,65	7,15
Rückreduktionsstufe, auf welche das angegebene Verhältnis $\frac{CO_2}{CO}$ und der Koksverbrauch bezogen werden müssen (= kg rückreduzierter C)	8,75	13,30	5,75	10,00	15,00
Durch den Wind zugeführte Wärme in kg C nach Tab. I	30,00	36,20	33,65	37,50	39,35
Wirklicher Kohlengehalt der Koke wie oben	90,25	109,90	83,00	96,75	113,80
Summe	120,25	146,10	116,65	134,25	153,15
Durch die Gichtgase entführte Wärme in kg C nach Tab. II	10,55	23,30	11,90	18,75	25,40
Kohlenstoffgehalt des Roheisens (3 %)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Durch Rückkohlung der CO_2 absorbierter C in kg . . .	8,75	13,30	5,75	10,00	15,00
Extrakohle zur Ausgleichung des durch diese Rückreduktion entstandenen Verlustes nach der Formel $\frac{8080 \times a}{2473} - a$, worin a = Gewicht der rückreduzierten Kohle	17,30	30,20	13,00	22,70	34,00
Zur Zersetzung des Kalksteines erforderliche Kohle	9,05	9,00	8,15	8,30	8,95
Als CO_2 verbleibende Kohle .	21,45	16,90	24,45	20,20	15,20
An den Formen zu CO verbrannte Kohle, um 150 kg Schlacken zu schmelzen . .	33,35	33,35	33,35	33,35	33,35

Datum und Nummer des Ofens	November 1881 No. 2	November 1881 No. 3	Mai 1882 No. 1 u. 2 (Mittel)	Mai 1882 No. 3 u. 4 (Mittel)	November 1881 No. 4
Kohle für Verschiedenes, einschliesslich Strahlung, Verdampfung des Wassers in Koke, Zersetzung des Wassers im Winde, Wärmeabfuhr durch Formenkühlung	17,20	17,20	17,20	17,20	17,20
Die zum Schmelzen des Eisens erforderliche Kohle ist in der für seine Reduktion erforderlichen inbegriffen, da nach Gruner die bei der Reduktion entwickelte Wärme zur Schmelzung hinreicht	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Insgesamt	120,65	146,25	116,80	133,50	152,10
Fehler	— 0,40	— 0,15	— 0,15	+ 0,75	+ 1,05
	120,25	146,10	116,65	134,25	153,15

Wie schon erwähnt, ist bei den Betrachtungen dieses Kapitels die Reduktion durch Cyanverbindungen nicht berücksichtigt worden, sie würde sich jenen Werten einreihen, die als direkte Reduktion durch festen Kohlenstoff bezeichnet wurden. Cochrane nimmt auch auf diese direkte Reduktion keine Rücksicht, sie bildet hier einen Teil des Kohlenstoffverbrauches durch Rückreduktion von CO_2.

Zehntes Kapitel.

Die Vorgänge im Hochofen, theoretisch betrachtet.

Die neueren physikalisch-chemischen Untersuchungen gestatten, die Vorgänge im Hochofen etwas schärfer zu fassen, als dies früher möglich war. Wir wollen dies in diesem Kapitel versuchen, wobei wir die Reduktion durch Cyanbildung unberücksichtigt lassen, weil diese Vorgänge noch nicht genügend studiert sind, andererseits aber auch ohne grossen Fehler sich unter die sogenannte direkte Reduktion einreihen lassen.

1. Verbrennung der Kohle vor den Formen.

Die Temperatur der Kohle vor den Formen wurde bei einem auf Graueisen gehenden Hochofen von H. Le Chatelier zu 1930° C. bestimmt. Wie wir gesehen haben, kann diese Verbrennung praktisch nur Kohlenoxyd geben. Es ist daher interessant, die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffes (amorphe Kohle) zu CO zu kennen. Dieselbe beträgt:[1])

bei gewöhnlicher Temperatur	1290° C.
„ 250° C.	1350° „
„ 500° „	1430° „
„ 750° „	1500° „
„ 1000° „	1570° „
„ 1500° „	1740° „

Nach der Gleichung:

$$2C + O_2 + 4N_2 = 2CO + 4N_2$$

werden die Verbrennungsgase enthalten:

$33^1/_3$ Volumproz. CO
$66^2/_3$ „ N_2.

Demzufolge müssen für 1 Molekularvolum der Verbrennungsgase $^1/_3$ Mol C verbrannt werden, und die Verbrennungswärme ist daher bei gewöhnlicher Temperatur:

$$L_{15} = {}^1/_3 \times 29{,}4 = 9{,}8 \text{ Cal.} = 9808 \text{ cal.}$$

Für andere Temperaturen gilt die Gleichung:

$$L_T = L_0 + (c_{II} - c_I)\, T,$$

worin c_{II} und c_I die spezifische Wärme des Systems im End- bezw. Anfangszustande darstellen. Setzen wir hierin die Le Chatelierschen Werte ein, so erhalten wir, weil aus 1 Mol O_2 2 Mole CO entstehen:

$$L_T = L_0 + 6{,}5\, T + 0{,}0006\, T^2$$

und hieraus berechnet sich

$$L_0 = 27478 \text{ cal.},$$

also

$$L_T = 27478 + 6{,}5\, T + 0{,}0006\, T^2,$$

1) Die Berechnung ist folgende: Angenommene Zusammensetzung der Verbrennungsluft: 20 Volumproz. O_2 + 80 Volumproz. N_2. Zur Berechnung werden solche Mengen gewählt, dass das auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reduzierte Volum der Verbrennungsgase 22,42 Liter (1 Mol) beträgt, weil dann die volumprozentische Zusammensetzung der Verbrennungsgase unmittelbar die Zahl der vorhandenen Gasmoleküle angiebt.

von welcher Zahl hier überall $^1/_8$ in Rechnung zu setzen ist. Wir erhalten so für die Verbrennungswärme von $^1/_8$ Mol amorpher Kohle

bei	15° C.	9800 cal.
„	250° „	10314 „
„	500° „	10954 „
„	750° „	11585 „
„	1000° „	12242 „
„	1500° „	13630 „

Andererseits erfordert die Erhitzung der Verbrennungsprodukte bei

1200° C.	1400°	1500°	1600°	1800°	2000°
9000 Cal.	10700	11600	12500	14200	16000

Durch Interpolation ergeben sich hieraus die obigen Werte.

Aus diesen Angaben folgt, dass selbst bei einer Windtemperatur von 750° C. die Verbrennungstemperatur noch um 440° niedriger liegt, als die Temperatur vor den Formen thatsächlich beträgt. Da überdies der Wind stets Wasserdampf enthält, der offenbar vor der Form zerlegt wird, wodurch die Verbrennungswärme verringert wird, muss die thatsächliche Verbrennungstemperatur noch etwas niedriger liegen. Die Ursache, dass die vor den Formen gemessene Temperatur so hoch ist, könnte darin gesucht werden, dass bei der Verbrennung nicht nur CO, sondern auch CO_2 gebildet wird, die Verbrennungstemperatur der amorphen Kohle mit Luft zu CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur 2040° C. beträgt.

Allein nimmt man auch an, dass im ersten Momente wirklich CO_2 gebildet werde, so wird diese doch sofort mit C zu CO reduziert und überdies nimmt die Bildungswärme des CO_2 aus dem Elemente mit steigender Temperatur ziemlich rasch ab. Die Ursache dürfte somit wohl darin zu suchen sein, dass die Beschickung des Hochofens als eine Art Regenerator wirkt. Der Ofeninhalt sammelt von den aufströmenden heissen Gasen beträchtliche Wärmemengen auf, die durch die herabrutschende Gicht in immer tiefere Ofenzonen gelangen, und endlich vor der Form gleichfalls zur Erhöhung der Verbrennungstemperatur beitragen.

2. Die Kohlung des Eisens.

Wie wir früher gesehen haben, findet oberhalb der Formenebene wahrscheinlich nur eine ziemlich unvollkommene Kohlung des

Eisens statt, während die Hauptmenge des Kohlenstoffes anscheinend erst im Eisenkasten unmittelbar vom flüssigen Eisen gelöst wird.

Nach Gruner beträgt die latente Schmelzwärme von

weissem Roheisen	33 Cal.
grauem „	23 „

woraus zu schliessen wäre, dass die Lösung des Kohlenstoffes im Eisen unter Wärmeentwicklung erfolgt.

Andererseits spricht der Umstand, dass der Schmelzpunkt von grauem Roheisen gleicher Zusammensetzung durchaus höher liegt als der des entsprechenden weissen, dafür, dass die Lösung des Kohlenstoffes im geschmolzenen Eisen unter Wärmebindung vor sich geht. So macht R. Moldenke[1]) folgende Angaben:

geb. *C*	Graphit	Bruch	Schmelzpunkt	Anmerkung
1,60	3,16	grau	1210° C.	aus derselben Gusspfanne
4,67	0,03	weiss	1095° „	
1,57	2,90	grau	1230° „	dto.
4,20	0,20	weiss	1090° „	
1,20	2,90	grau	1230° „	dto.
3,90	0,16	weiss	1095° „	

In gleicher Weise spricht für eine Wärmebindung bei der Kohlenstoffaufnahme, dass die vorliegenden Angaben über die Gesamtschmelzwärme, d. i. über die Wärmemengen, welche das eben geschmolzene Metall bei seiner Abkühlung auf 0° C. abgiebt, durchaus für graues Roheisen grösser sind als für weisses:

nach Gruner:	graues Roheisen	278—280	Cal.
	weisses „	258	„
„ De Vathair:	graues „	330	„
	weisses „	280	„
„ Boulanger u. Dulait:	graues „	337	„
	weisses „	309	„

Völlig beweiskräftig aber ist die Thatsache, das die Löslichkeit des Kohlenstoffes im geschmolzenen Eisen mit der Temperatur wächst.

Damit im Zusammenhange — wenn auch nicht allein davon abhängig — ist auch der Umstand, dass die Temperatur des Roheisens beim Ausfliessen aus dem Hochofen weit niedriger ist

1) Stahl und Eisen 1899, No. 1.

als jene vor den Formen. So fand Le Chatelier bei einem auf Graueisen gehenden Hochofen die

Temperatur der Kohle vor den Formen . . . . . . 1930° C.
„ des ausfliessenden Metalles . . 1400 bis 1520° „

3. Reduktion des Eisens.

Wir wollen zunächst von einem idealen Hochofen ausgehen und hierunter einen solchen verstehen, bei welchem reines Fe_3O_4 nur von CO allein reduziert wird, bei welchem also weder Schlacke gebildet, noch andere Elemente, als Eisen reduziert werden, noch endlich Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung entstehen.

Die Reduktion erfolgt bekanntlich nicht auf einmal, sondern in zwei hintereinander, unter Umständen wohl auch teilweise nebeneinander verlaufenden Phasen:

$$1.\quad Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

und

$$2.\quad FeO + CO = Fe + CO_2.$$

Wir wollen zunächst letzteren Prozess in Betracht ziehen.

Die Reduktion von FeO zu Fe durch CO bei Gegenwart von Kohlenstoff beginnt bei einem Drucke von 1 Atm.[1]) bei 680° C. und die betreffenden Gleichgewichte sind für eine Reihe von Temperaturen folgende:

Temperatur °C.	Volumprozente		Volum-	Gewichts-
	CO_2	CO	Verhältnis	$\frac{CO_2}{CO}$
680	42	58	0,724	1,137
700	32	68	0,471	0,739
750	20	80	0,250	0,392
800	5	95	0,052	0,082

Es interessiert uns hier nur die niedrigste Temperatur, bei welcher ja die Reduktion des Eisens bereits vollendet sein soll.

1) Einfachheitshalber sehen wir hier von dem Stickstoffgehalte der Gase ab, nehmen also an, dass nur Sauerstoff eingeblasen worden wäre. Der hierdurch entstehende Fehler ist so klein, dass in erster Annäherung diese Vereinfachung zulässig erscheint.

Nach dem Volumverhältnisse $\frac{CO_2}{CO} = 0{,}724$ kommen bei dieser Temperatur für das erreichte Gleichgewicht 72,4 Vol. CO_2 auf 100 Vol. CO, oder annähernd auf 3 Moleküle CO_2 4 Moleküle CO. Wir können also für diese Temperatur die Reaktionsgleichung

$$3FeO + 7CO = 3Fe + 3CO_2 + 4CO$$

aufstellen. Es müssen somit zur Reduktion von 3 Atomen Eisen aus FeO 7 Atome Kohlenstoff vor den Formen zu CO verbrennen, wozu 7 Atome Sauerstoff und rund $4 \times 7 = 28$ Atome Stickstoff eingeblasen werden müssen. Wir gelangen somit zu folgenden Reaktionsgleichungen:

a) Vor den Formen:

$$7C + 3{,}5\,O_2 + 14\,N_2 = 7\,CO + 14\,N_2,$$

b) in der Reduktionszone:

$$3FeO + 7\,CO + 14\,N_2 = 3Fe + 3\,CO_2 + 4\,CO + 14\,N_2.$$

Nehmen wir an, dass hierbei ein Roheisen mit 3% C. gebildet werde, so werden offenbar von je 3 Atomen Eisen 0,09 Atom C als solcher gelöst.

Hieraus lässt sich für den idealen Fall, d. h. wenn unter den früher erwähnten Umständen das Eisen bei 680° C. bereits vollständig ausreduziert ist, die Windmenge und der Kohlenstoffverbrauch wie folgt berechnen:

a) Windmenge:

pro 3 Atome reduziertes Eisen:	3,5 Mol. O_2
	14,0 „ N_2
	17,5 Mol. Luft
pro 1 Atom reduziertes Eisen:	1,167 Mol. O_2
	4,667 „ N_2
	5,834 Mol. Luft
oder pro 1 kg reduziertes Eisen:	0,667 kg O_2
	2,333 „ N_2
	3,000 kg Luft

beziehungsweise $\frac{5{,}834 \times 22{,}42}{56} = 2{,}3175$ m³ Luft in trockenem Zustande.

b) Kohlenmenge:

Pro 3 Atome Eisen:

zur Reduktion	7 Atome C
zur Kohlung	0,09 „ „
	7,09 „ C

Pro 1 Atom Eisen:

zur Reduktion	2,333 Atome C
zur Kohlung	0,030 „ „
	2,363 Atome C

oder endlich pro 1 kg Eisen:

zur Reduktion	0,500 kg C
zur Kohlung	0,030 „ „
	0,530 kg C

Stellen wir die eben besprochenen Vorgänge übersichtlich zusammen, so erhalten wir:

	Pro 3 Atome *Fe*	Pro 1 Atom *Fe*	Pro 1 kg *Fe*
a) Vor den Formen:			
Kohle	7 Atome	2,333 Atome	0,50 kg
Verbrennen mit Luft .	17,5 Moleküle	5,834 Moleküle	3,00 „
zu			
Kohlenoxyd	7,0 Moleküle	2,333 Moleküle	1,167 „
Stickstoff	14,0 „	4,667 „	2,333 „
während der unverbrannte Kohlenstoff	0,09 Atom	0,03 Atom	0,030 „
von geschmolzenem Eisen gelöst wird.			
b) In der Reduktionszone:			
Aus FeO	3 Moleküle	1 Molekül	1,286 kg
und oben angegebenem CO entsteht:			
Eisen	3 Atome	1 Atom	1,000 „
CO_2	3 Moleküle	1 Molekül	0,833 „
CO	4 „	1,333 „	0,407 „
N_2	14 „	4,667 „	2,333 „

Wir wollen nun betrachten, in welcher Weise sich diese Verhältnisse ändern würden, wenn die Reduktion des FeO nicht durch CO, sondern direkt, d. i. durch festen Kohlenstoff erfolgen würde.

Unmittelbar oberhalb der Formenebene kann hierbei nur Kohlenoxyd gebildet werden. Die Reaktion muss somit nach der Gleichung

$$FeO + C = CO + Fe$$

verlaufen.

Freilich kann diese Reaktion allein in keinem Falle auftreten, weil ja dem Ofen durch die Formen Luft zugeführt werden muss, durch welche eine gewisse Menge Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrannt wird. Wir werden also oberhalb der Formenebene die Reaktion:

$$FeO + xC + \frac{x-1}{2} O_2 + 2(x-1) N_2 = Fe + xCO + \\ + 2(x-1) N_2$$

haben. Wenn nun die Temperatur der Gase beim Aufwärtsströmen sinkt, so muss neben CO auch CO_2 auftreten, und es können jetzt zwei Fälle eintreten: Entweder kann

1. auch in den oberen Partien noch direkte Reduktion stattfinden nach der Gleichung:

$$2 FeO + C = 2 Fe + CO_2,$$

oder

2. die Kohlensäurebildung erfolgt durch indirekte Reduktion nach der Gleichung:

$$FeO + CO = Fe + CO_2.$$

In jedem Falle müssen wir aber — Gleichgewicht vorausgesetzt — in jenem Ofenquerschnitte, in welchem die Reduktion des metallischen Eisens ihr Ende erreicht, in welchem also eine Temperatur von 680° C. herrscht, ein Volumverhältnis von $\frac{CO_2}{CO}$ $= 0{,}724$ haben.

Wir wollen nun untersuchen, wie sich in den beiden eben betrachteten Fällen der Brennstoffverbrauch stellt.

ad 1. Bezeichnen wir die durch direkte Reduktion von FeO gebildete CO_2-Menge mit $\frac{y}{2}$, so haben wir:

$$(1+y) FeO + \left(x + \frac{y}{2}\right) C + \frac{x-1}{2} O_2 + 2(x-1) N_2 =$$

$$(1+y) Fe + \frac{y}{2} CO_2 + xCO + 2(x-1) N_2,$$

wobei

$$\frac{CO_2}{CO} = \frac{y}{2x} = 0{,}724$$

sein muss. Hieraus folgt:

$$y = 1{,}448\, x$$

$$x = \frac{1}{1{,}448} y = 0{,}6906\, y.$$

Nach der Reaktionsgleichung werden $1 + y$ Atome Eisen durch gleichzeitige Oxydation von $y + \frac{y}{2}$ Atomen Kohlenstoff gewonnen. Der Brennstoffbedarf pro 1 Atom Fe beträgt somit:

$$\frac{x + \frac{y}{2}}{1 + y} = \frac{1{,}724\, x}{1 + 1{,}448\, x}$$

Da nun in keinem Falle $x < 1$ sein kann, erhalten wir pro 1 Atom reduziertes Fe für

$x =$	1	Kohlenverbrauch	$= 0{,}704$	Atom	C
„ $=$	2	„	$= 0{,}885$	„	„
„ $=$	3	„	$= 0{,}968$	„	„
„ $=$	4	„	$= 1{,}015$	„	„
„ $=$	5	„	$= 1{,}046$	„	„
„ $=$	10	„	$= 1{,}114$	„	„
„ $=$	100	„	$= 1{,}183$	„	„
„ $=$	1000	„	$= 1{,}189$	„	„
„ $=$	10000	„	$= 1{,}189$	„	„
„ $=$	100000	„	$= 1{,}190$	„	„

Der Kohlenstoffverbrauch würde somit erheblich kleiner ausfallen als bei der indirekten Reduktion, und im ungünstigsten Falle 1,19 Atom C pro 1 Atom Fe oder 0,255 kg pro 1 kg Eisen betragen. Rechnet man hierzu noch die 3% vom Eisen gelösten Kohlenstoff, so hätte man in maximo einen Kohlenverbrauch von 0,285 kg pro 1 kg Eisen.

ad 2. Bezeichnen wir hier die aus Kohlenoxyd gebildete Kohlensäuremenge mit y, so haben wir die Reaktionsgleichung:

$$(1 + y)\, FeO + x\, C + \frac{x - 1}{2}\, O_2 + 2\,(x - 1)\, N_2 = (1 + y)\, Fe + \\ + y\, CO_2 + (x - y)\, CO + 2\,(x - 1)\, N_2$$

wobei

$$\frac{CO_2}{CO} = \frac{y}{x - y} = 0{,}724$$

sein muss. Hieraus ergiebt sich:

$$y = \frac{0{,}724}{1{,}724}\, x = 0{,}42\, x$$

$$x = \frac{1{,}724}{0{,}724}\, y = 2{,}38\, y$$

und für den Kohlenverbrauch pro 1 Atom Fe:

$$\frac{x}{1 + y} = \frac{x}{1 + 0{,}42\, x}$$

oder, weil auch hier keinesfalls $x < 1$ sein kann, für:

$x =$ 1	Kohlenverbrauch	$= 0{,}704$	Atome C
„ $=$ 2	„	$= 1{,}087$	„ „
„ $=$ 3	„	$= 1{,}327$	„ „
„ $=$ 4	„	$= 1{,}493$	„ „
„ $=$ 5	„	$= 1{,}613$	„ „
„ $=$ 10	„	$= 1{,}932$	„ „
„ $=$ 100	„	$= 2{,}326$	„ „

Es tritt also auch hier durch direkte Reduktion eine Verringerung des Brennstoffverbrauches ein, die aber um so kleiner wird, je mehr die Reduktion durch CO vor den Formen dominiert.

Ganz ähnlich stellen sich die Verhältnisse auch hinsichtlich der Windmenge, welche zur Reduktion von 1 Atom Fe erforderlich ist, und welche durch den Ausdruck

$$\frac{2{,}5\,(x-1)}{1+y}$$

gegeben ist. Wir wollen auch hier die Rechnung für beide Fälle durchführen.

ad 1. Hier ist $y = 1{,}448\,x$, und daher die Windmenge

$$= \frac{2{,}5\,(x-1)}{1+1{,}448\,x} = \frac{2{,}5\,x - 2{,}5}{1{,}448\,x+1}.$$

Dies giebt für:

$x =$ 1	Windmenge	$= 0$	Mole
„ $=$ 2	„	$= 0{,}642$	„
„ $=$ 3	„	$= 0{,}936$	„
„ $=$ 4	„	$= 1{,}104$	„
„ $=$ 5	„	$= 1{,}214$	„
„ $=$ 10	„	$= 1{,}453$	„
„ $=$ 100	„	$= 1{,}543$	„
„ $=$ 1000	„	$= 1{,}708$	„
„ $=$ 10000	„	$= 1{,}725$	„
„ $=$ 100000	„	$= 1{,}726$	„

ad 2. In diesem Falle ist $y = 0{,}42\,x$ und daher die Windmenge

$$= \frac{2{,}5\,(x-1)}{1+0{,}42\,x} = \frac{2{,}5\,x - 2{,}5}{0{,}42\,x+1}.$$

Das giebt für

$x =$ 1	Windmenge	$= 0$	Mole
„ $=$ 2	„	$= 1{,}359$	„
„ $=$ 3	„	$= 2{,}212$	„
„ $=$ 4	„	$= 2{,}798$	„
„ $=$ 5	„	$= 3{,}226$	„
„ $=$ 10	„	$= 4{,}327$	„
„ $=$ 100	„	$= 5{,}756$	„

Wie aus diesen Betrachtungen hervorgeht, ist die direkte Reduktion für den Hochofenbetrieb durchaus nicht schädlich, im Gegenteil bewirkt dieselbe einen Minderverbrauch an Brennstoff sowohl wie an Wind, und — da die Menge und das gegenseitige Verhältnis von CO_2 und CO in den Abgasen ziemlich ungeändert bleibt, infolge der reduzierten Windmenge aber ein kleinerer Stickstoffgehalt derselben resultiert — auch ein besseres Gas.

Freilich entsteht nun die Frage, ob und in welchem Grade die direkte Reduktion im Hochofen überhaupt auftreten kann?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir die Sachlage vom Standpunkte der Wärmelehre aus betrachten.

Einerseits bedürfen wir einer gewissen Wärmemenge zur Durchführung der Reduktion, andererseits, müssen wir aber auch die Schmelztemperatur des Eisens und der Schlacke erreichen.

In ersterer Beziehung können wir die früher entwickelten Ausdrücke für die freien Bildungsenergien benutzen und sagen, dass, um die Reduktion durchzuführen, die Summe der von der Verbrennung des Kohlenstoffes und des CO zu Kohlenoxyd und Kohlensäure gelieferten freien Energien gleich sein muss der Bildungsenergie des Eisenoxyduls. Wir müssen jedoch auch diesen Vorgang für die Formengegend und für die Temperaturzone 680° C. getrennt betrachten.

In der Formengegend verläuft die Reaktion nach dem früheren wie folgt:

$$FeO + x\,C + \frac{x-1}{2}\,O_2 + 2\,(x-1)\,N_2 = Fe + x\,CO + \\ + 2\,(x-1)\,N_2.$$

Wir wollen die zuletzt berechneten Werte in Betracht ziehen und der Rechnung die Angabe zugrunde legen, dass bei etwa 900° C. Eisenoxydul mit Eisen und einem Gichtgase mit 24 Volumproz. CO und 12 Volumproz. CO_2 im Gleichgewichte steht. Die Bildungsenergie des Eisenoxyduls ist also bei dieser Temperatur der Energie der Oxydation des CO gleich, somit ist:

$$69310{,}0 + 7{,}48\,T\,(log.\,T - 7{,}66) - 0{,}0028\,T^2 + 4{,}56\,T\,log.\frac{0{,}24}{0{,}12} = \\ = 26792{,}5 \text{ cal.}$$

Hieraus ergiebt sich für die Bildungsenergie des Eisenoxyduls (unter der Annahme, dass sie eine lineare Funktion der absoluten Temperatur sei) der Ausdruck:[1])

$$A_{FeO+O} = 64600 - 32{,}23\ T + 4{,}56\ T\ log.\ (p_{O_2})^{1/2}.$$

Andererseits ist die freie Bildungsenergie des CO:

$$A_{C+O} = 28\,652{,}2 + 7{,}48\ T\,(2{,}23 - log.\ T) + 0{,}0074\ T^2 + \\ + 4{,}56\ T\,.\,log.\ \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{p_{CO}}.$$

Es herrscht somit Gleichgewicht zwischen Eisenoxydul, Eisen, Kohlenoxyd und Sauerstoff, wenn

$$64\,600 - 32{,}23\ T + 4{,}56\ T\ log.\ (p_{O_2})^{1/2} = 28\,652{,}2 + \\ + 7{,}48\ T\ (2{,}23 - log.\ T) + 0{,}0074\ T^2 + 4{,}56\ T\ log.\ \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})},$$

oder wenn:

$$35\,947{,}8 - 48{,}93\ T + 7{,}48\ T\,.\,log.\ T - 0{,}0074\ T^2 = \\ = -4{,}56\ T\ log.\ (p_{CO})$$

wird.

Wir haben also:

$$log.\ (p_{CO}) = 10{,}73 - \frac{7882{,}9}{T} + 0{,}0016\ T - 1{,}64\ log.\ T$$

und hieraus berechnet sich für

$t = 2000^\circ$ C;	$T = 2273$: $log.\ p_{CO} = 5{,}3940$	$p_{CO} =$	247 700
$t = 1000^\circ$ „	„ $= 1273$: $= 2{,}0396$	$=$	109,5
$t = 727^\circ$ „	„ $= 1000$: $= 0{,}5271 - 1$	$=$	0,3366

u. s w.

Die Reaktion ist somit möglich, solange die Temperatur hoch genug liegt. Ob die Temperatur unter diesen Umständen im Hochofen hoch genug gehalten werden kann, lässt sich allerdings nicht genau nachweisen;[2]) immerhin ist es — wenn nur eine genügende Menge Kohlenstoff durch den Gebläsewind zu CO verbrannt wird — nicht unwahrscheinlich, da ja — wie wir früher gesehen haben — die thatsächlich vor den Formen gemessene Temperatur (1930° C.) um 400° bis 500° höher liegt als die berechnete. Freilich wächst die Bildungswärme des Eisenoxyduls

1) Der jetzt natürlich von dem S. 221 gegebenen abweicht.

2) Eine annähernde Berechnung folgt unten.

mit der Temperatur. Sie beträgt beispielsweise nach Bauer & Glässner[1])

bei 273° C.: 64600 cal.
„ 17° „ 66183 „
„ 490° „ 66540 „
„ 680° „ 67350 „

es wird sich also bei einer nicht näher bestimmbaren Temperatur ein Temperaturoptimum einstellen, bei welchem die Reaktion am günstigsten verläuft.

In der Nähe der Formenebene ist übrigens überhaupt nur diese direkte unter CO-Bildung verlaufende Reduktion möglich, weil ja bei den dort herrschenden hohen Temperaturen CO_2 neben Kohlenstoff nicht beständig ist. Erst wenn die Temperatur so weit gesunken ist, dass merkbare Mengen von CO_2 in den Gasen auftreten können, ist es möglich, dass auch die Reduktion von FeO durch C oder durch CO unter Bildung von CO_2 in merklichem Masse stattfindet.

Die Bildungsenergie der Reduktion von FeO durch CO finden wir in folgender Weise:

$$A_{Fe+O} = 64600 - 32{,}23\,T + 4{,}56\,T\,log.\,(p_{O_2})^{1/2}$$

$$A_{CO+O} = 69310 - 57{,}28\,T + 7{,}48\,T\,log.\,T - 0{,}0028\,T^2 + \\ + 4{,}56\,T\,log.\,\frac{(p_{CO})\,(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})}.$$

Zieht man die erste Gleichung von der zweiten ab, so erhält man:

$$A_{FeO+CO} = 4710 - 25{,}05\,T + 7{,}48\,T\,log.\,T - 0{,}0028\,T^2 + \\ + 4{,}56\,T\,log.\,\frac{(p_{CO})}{(p_{CO_2})}$$

und dies giebt:

t °C.	T	$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$	A_{FeO+CO}
680	953	$\frac{1}{1{,}137}$	— 705 cal.
700	973	$\frac{1}{0{,}739}$	+ 15 „
750	1023	$\frac{1}{0{,}392}$	+ 1075 „
800	1073	$\frac{1}{0{,}082}$	+ 4245 „

1) l. c.

Wie man sieht, wächst die Bildungsenergie dieser Reaktion mit der Temperatur, die Reduktion wird somit um so kräftiger erfolgen, je höher die Temperatur ist.[1])

Da nun sowohl

$$FeO + C = Fe + CO$$

als auch

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

möglich sind, wird natürlich auch die Reaktion

$$2\,FeO + C = 2\,Fe + CO_2$$

auftreten können.

Es ist nun noch interessant, die Bildungsenergien der Reaktion

$$FeO + C = Fe + CO$$

für einige Temperaturen zu berechnen.

Es ist:

$$A_{FeO + C} = A_{C + O} - A_{Fe + O}$$
$$= -35947{,}8 - 15{,}55\,T - 7{,}48\,T\log.T +$$
$$+ 0{,}0074\,T^2 + 4{,}56\,T\log.\frac{1}{(p_{CO})}$$

und dies giebt:

t °C.	T	p_{CO}[2])	A_{FeO+C}
700	973	0,2062	— 62767
800	1073	0,2993	— 65874

Die Bildungswärmen sind somit negativ und wachsen mit der Temperatur; die Reaktion kann somit nur in geringem Grade neben der vorigen auftreten. Bei 800° C. könnte etwa auf $\frac{65874}{4245} =$ $= 15$ Atome durch CO reduziertes Eisen ein durch C reduziertes Eisenatom kommen. Mit steigender Temperatur wächst dieses Verhältnis jedoch.

1) Bei 680 hätte die freie Energie dieser Reaktion = 0 gefunden werden sollen, wenn der Druck des $CO = 1$ wäre. Die Differenz rührt von der nicht völligen Genauigkeit der benutzten Gleichungen her.

2) Die Drucke von CO sind nach dem sechsten Kapitel eingesetzt und entsprechen den Gleichgewichten zwischen Luft und Kohle, was annäherungsweise erlaubt ist, da ja die Verbrennung der Kohle durch den Wind jedenfalls dominieren wird.

Wir haben somit:

a) vor den Formen: vorherrschend Oxydation der Kohle durch den Wind zu CO, daneben direkte Reduktion durch FeO unter CO-Bildung.

b) Mit sinkender Temperatur, also mit wachsendem Abstand von der Formenebene tritt immer stärkere Reduktion durch CO auf, die in abnehmendem Masse von direkter Reduktion begleitet wird. In der Nähe von 700° C. hat die direkte Reduktion ihr Ende erreicht, und bei etwa 680° C. hört die Reduktion zu Metall überhaupt auf.

Da bei den herrschenden hohen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeiten noch sehr gross sind, steht zu erwarten, dass bis hierher das Gleichgewicht annähernd erreicht sein wird.

4. Reduktion zu Eisenoxydul.

Die Reduktion Fe_3O_4 zu FeO erfolgt nach der Gleichung:

$$Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2.$$

Gehen wir von dem früher besprochenen idealen Hochofengange aus und berücksichtigen wir die Zusammensetzung, mit welcher die Ofengase in die hier in Frage kommende Ofenzone eintreten, so können wir die Reaktionsgleichung schreiben:

$$Fe_3O_4 + 3\,CO_2 + 4\,CO + 14\,N_2 = 3\,FeO + 4\,CO_2 + 3\,CO + 14\,N_2$$

Das giebt ein Verhältnis:

$$\frac{CO_2}{CO} = \frac{4}{3} = 1{,}333 \text{ (dem Volumen nach) oder}$$

$$= \frac{176}{84} = 2{,}095 \text{ (dem Gewichte nach),}$$

während nach Bauer & Glässner dem Gleichgewichte zwischen CO, CO_2, FeO und Fe_3O_4 bei 650° C. (dem Schnittpunkt mit der Kohlenstoffkurve, Fig. 53, S. 225) entspricht:

64 Volumproz. CO_2
36 „ CO,

also

$$\frac{CO_2}{CO} = 1{,}778 \text{ (dem Volumen nach) oder}$$

$$= 2{,}771 \text{ (dem Gewichte nach).}$$

Ist also bei dieser Temperatur die Reduktion von Fe_3O_4 zu FeO vollendet, und soll hierbei gleichzeitig Gleichgewicht ein-

getreten sein, so muss ein Teil des bei der Reduktion übrig gebliebenen CO nach der Gleichung:

$$2\,CO = CO_2 + C$$

zerfallen sein. Nennen wir die Menge der durch diesen Vorgang gebildeten CO_2 x, so ist

$$\frac{4 + x}{3 - 2x} = 1{,}778$$

(dem Volumen nach), und daher

$$x = 0{,}2928$$

oder rund $= 0{,}30$.

Wir haben somit — Eintreten des Gleichgewichts vorausgesetzt — den Vorgang in dieser Zone:

$$Fe_3O_4 + 3\,CO_2 + 4\,CO + 14\,N_2 = 3\,FeO + 4{,}3\,CO_2 + 2{,}4\,CO + \\ + 14\,N_2 + 0{,}3\,C.$$

Da wir von der Annahme ausgingen, dass reines Fe_3O_4 und C vergichtet wurden, ist hiermit der Vorgang im oberen Teile des Hochofens beendet, wenn, was allerdings nicht leicht der Fall ist, die Gichtgase mit 650° C. den Ofen verlassen.

Wäre die Reduktion bei 650° C. noch nicht vollendet, sondern etwa erst bei 450° C., so würde — für den Fall eingetretenen Gleichgewichts — entsprechend dem Gleichgewichte zwischen C, CO und CO_2 das Volumenverhältnis

$$\frac{CO_2}{CO} = \frac{0{,}98}{0{,}02} = 49$$

sein müssen. Es wäre also dann

$$\frac{4 + x}{3 - 2x} = 49$$

und $$x = 1{,}444.$$

Die Reaktionsgleichung würde somit lauten:

$$Fe_3O_4 + 3\,CO_2 + 4\,CO + 14\,N_2 = 3\,FeO + 5{,}444\,CO_2 + 0{,}112\,CO + \\ + 14\,N_2 + 1{,}444\,C.$$

Wie wir früher gesehen haben, wurden bei idealem Hochofengange im unteren Teile des Hochofens verbraucht:

zur Reduktion von 3 Atomen Fe .	7	Atome C
zur Kohlung	0,03	„ „
zusammen	7,03	Atome C
Im oberen Teile des Hochofens können hingegen durch Zerfall von CO .	1,444	„ „
gewonnen werden, so dass der thatsächliche C-Verbrauch nur . .	5,586	Atome C

betrüge. Dies wäre eine beträchtliche Ersparnis, wenn man den so ausgeschiedenen Kohlenstoff vor die Formen bringen und dort verbrennen könnte. In Wirklichkeit wirkt diese Kohlenstoffabscheidung jedoch störend, in erster Linie, weil er die Ursache von Betriebsstörungen (Hängen der Gichten, u. s. w.) sein kann, weil sich der C auch in den Poren von Erz und Brennstoff ablagert, somit die Porosität der Beschickung beeinträchtigt, die Erzstücke von aussen belegt, also die Reduktion verzögert, den Zug des Ofens beeinträchtigt und Zerfallen des Erzes sowie Zerstörung des Ofenmauerwerks bewirken kann.

Glücklicherweise tritt diese Reaktion in Wirklichkeit lange nicht in dem Masse auf, als die obigen Betrachtungen befürchten lassen könnten, und zwar deshalb, weil bei den Temperaturen, um welche es sich hier handelt, die Reaktionsgeschwindigkeit schon stark herabgedrückt ist und daher im oberen Teile des Hochofenschachtes überhaupt nicht mehr der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Diese Kohlenstoffabscheidung wird um so mehr zurückgedrängt, je rascher die Beschickung die fragliche Zone durchschreitet, je rascher also die Temperatur gegen die Gicht hin abnimmt. In dieser Richtung wirkt der Mangel eines Rauhgemäuers am Oberschachte, kalte Witterung und der Zuschlag von ungebranntem Kalk günstig. Letzterer wirkt auch dadurch nützlich, dass er beim Brennen CO_2 entwickelt, wodurch der Partialdruck der Kohlensäure erhöht und so die Zerlegung des CO zurückgedrängt wird.

Wenn wir beim idealen Hochofengange die Reaktion $2\,CO =$ $= CO_2 + C$ ganz ausschliessen, so erhalten wir für denselben also

$$\frac{CO_2}{CO} = 1{,}333 \text{ (dem Volumen nach) oder}$$
$$= 2{,}095 \text{ (dem Gewichte nach).}$$

Wenn die vorstehenden Betrachtungen auch noch ziemlich unvollständig sind, so zeigen sie doch, dass die Anwendung der physikalischen Chemie auf den Hochofenprozess neue Aufschlüsse verspricht und in mancher Beziehung die älteren Ansichten modifiziert. Gerade die früher so gefürchtete direkte Reduktion stellt sich jetzt als nützlich heraus.

Die entwickelten Betrachtungen lassen sich ohne weiteres auch auf die übrigen Reduktionsprozesse anwenden.

ELFTES KAPITEL.

Die Rolle der Schlacken im Hochofenprozesse.

Die Schlackenbildung erfolgt bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt der fertigen Schlacken liegen. Schon vorhandene Silikate erniedrigen, freie Kieselsäure (besonders grobkörniger Quarz), ebenso die Gegenwart von Kalk erhöhen die Bildungstemperatur der Schlacken.

Nach dem bereits über den Verlauf des Hochofenprozesses Mitgeteilten ist es klar, dass die im Hochofen zuerst entstehende Schlacke ganz anders zusammengesetzt ist als das Endprodukt.

So ergaben die Untersuchungen von F. Kupelwieser und R. Schöffel[1]) folgende Zusammensetzungen:

	Vergichtetes Erz	34′ unter der Gicht (6′ oberhalb der Form[2])	Schlacke
SiO_2	8,77	12,87	46,09
Al_2O_3	0,41	0,29	5,32
Fe_2O_3	52,50	—	—
FeO	11,25	59,01	3,17
Mn_3O_4	2,93	—	—
MnO	—	3,93	8,21
CaO	10,02	14,51	29,54
MgO	1,53	2,49	6,30
CO_2	12,11	6,88	—
Alkalien, u. s. w.	—	—	1,37
Summe	99,52	99,98	100,00

Da die Temperatur 34′ unter der Gicht nach den Angaben von Kupelwieser und Schöffel nur 960° C. bis 970° C. betrug, haben wir es an dieser Stelle noch nicht mit wirklicher Schlacke zu thun; ja es ist hier sogar die Reduktion des Eisens noch eine sehr unvollkommene. Da aber die Reduktion von SiO_2 und MnO erst bei höheren Temperaturen und durch festen Kohlenstoff erfolgt, muss die anfangs gebildete Schlacke mehr SiO_2 und MnO enthalten als die Endschlacke.

Die direkte Reduktion durch CO erfolgt hauptsächlich im noch ungeschmolzenen, porösen Erze, während jene durch festen

1) Beiträge zum Studium des Hochofenprozesses.

2) Nach Abzug des metallischen Eisens.

Kohlenstoff vorwiegend ein geschmolzenes Produkt (die Anfangsschlacke) voraussetzt. Je leichter schmelzbar daher die Schlacke ist, d. h. bei je niedriger Temperatur und somit in je höheren Ofenzonen die Schmelzung derselben erfolgt, desto mehr wird die direkte Reduktion vorwalten und umgekehrt. Da nun die direkte Reduktion wohl nie ganz fehlen wird, muss die Anfangsschlacke auch an FeO reicher sein als die Endschlacke. Hingegen wird sie sich an jenen Stoffen, welche der Kohlenasche entstammen, immer mehr anreichern, je tiefer sie im Ofen nach abwärts gelangt.

Es wird hier am Platze sein, nochmals auf die Verteilung des Schwefels zwischen Roheisen und Schlacke zurückzukommen. Die Gesetze für diese Verteilung gestalten sich nämlich viel einfacher, wenn man statt der Silicierungsstufe den von Zulkowski vorgeschlagenen Sättigungsgrad der Schlacke in Betracht zieht.

Unter Sättigungsgrad versteht Zulkowski das Molekularverhältnis $\frac{RO}{SiO_2 + R_2O_3}$. Bei Benutzung der Daten des neunten Kapitels des ersten Buches erhält man so folgende Tabelle:

Sättigungsgrad	Silicierungsstufe	Auf 100 Moleküle RO-Basen entfallen Moleküle				Teilungskoeffizient	Roheisenzusammensetzung in Prozenten			
		BaO	CaO	MnO	Σ	$\frac{S\text{-Schlacke}}{S\text{-Roheisen}}$	C	Si	Mn	P
2,143	0,65	—	68	13	81	> 432	ca. 6,00	?	50,00	?
1,594	0,74	—	92	2	94	272,6	4,500	2,845	0,9 bis 0	0,048
1,581	0,74	—	84	1	85	178,00	4,000	2,50	2,00	0,08
1,563	0,84	—	46	12	58	13,00	3,610	0,114	1,225	0,083
1,479	0,84	—	87	7	94	∞	5,800	0,503	7,232	0,892
1,469	0,83	—	95	1	96	195,00	4,500	2,463	2,042	0,060
1,462	0,87	—	93	3	96	∞	5,100	1,127	4,213	0,223
1,455	0,91	—	87	3	90	∞	4,000	1,121	2,988	0,093
1,438	0,88	—	52	9	61	28,38	3,916	0,414	2,534	0,095
1,406	0,84	—	92	3	95	26,67	4,325	0,807	1,820	2,344
1,404	0,92	—	56	8	64	37,21	4,120	0,92	2,874	0,082
1,404	0,98	—	87	3	90	29,29	3,987	1,307	0,407	0,117
1,382	0,83	—	53	10	63	20,53	3,793	0,322	2,221	0,098
1,377	1,13	—	50	6	56	34,44	3,692	1,800	2,650	0,042
1,334	0,85	—	83	1	84	33,16	4,021	0,85	0,791	0,246
1,204	1,21	—	70	9	79	21,40	3,51	1,23	3,36	0,89
1,052	1,22	1	24	14	39	0,77	3,112	2,403	3,842	0,111
0,986	0,96	—	84	2	86	2,92	1,920	0,23	0,770	1,60
0,916	1,01	—	80	2	82	1,63	1,750	0,27	0,58	1,58
0,791	1,17	—	73	2	75	0,80	1,70	0,40	0,44	1,62
0,637	1,31	2	50	15	67	3,53	3,076	4,748	5,112	0,117
0,566	2,06	2	45	18	65	0,37	3,506	3,782	4,399	0,120

Der Einfluss der Schlackenzusammensetzung ist hauptsächlich von dem Sättigungsgrade derselben abhängig und aus vorstehender Tabelle deutlich erkennbar. Mit dem Sättigungsgrade wächst auch der Teilungskoeffizient.

Betrachten wir die Zusammensetzung des Roheisens, so fällt uns zunächst auf, dass hohen Kohlenstoff- und Mangangehalten auch grosse Werte der Teilungskoëffizienten entsprechen. Um dies deutlicher zu machen, wollen wir den Gehalt des Roheisens an diesen Elementen und an Phosphor in Atomen angeben und zu diesem Zwecke die Prozentgehalte an Kohlenstoff, Mangan und Phosphor bezw. mit $^2/_3$, $^1/_7$ und $^1/_4$ multiplizieren. Wir ordnen dann die Daten nach der Summe von $\frac{2}{3} C + \frac{1}{7} Mn - \frac{1}{4} P$ (wobei wir darauf Rücksicht nehmen, dass der Phosphorgehalt in entgegengesetztem Sinne wirkt, wie ein Mangan- oder Kohlenstoffgehalt) und erhalten so folgende Zusammenstellung:

Atomverhältnisse im Roheisen					Teilungskoeffizient	Sättigungsgrad
$^2/_3$ C	$^1/_7$ Mn	Σ	$^1/_4$ P	Δ		
4,000	7,14	11,14	?	ca. 11,14	> 432,00	2,143
3,866	1,033	4,899	0,446	4,453	∞	1,479
3,400	0,602	4,000	0,056	3,944	∞	1,462
3,000	0,292	3,292	0,009	3,283	195,0	1,469
2,746	0,411	3,151	0,021	3,130	37,21	1,404
3,00	0,13—0,06	ca. 3,1	0,012	ca. 3,088	272,6	1,594
2,666	0,427	3,093	0,023	3,070	∞	1,455
2,610	0,362	2,972	0,024	2,948	28,38	1,438
2,338	0,628	2,966	0,030	2,936	0,37	0,566
2,666	0,286	2,952	0,02	2,932	178,0	1,581
2,462	0,379	2,841	0,011	2,830	34,44	1,377
2,528	0,317	2,845	0,025	2,820	20,53	1,382
2,050	0,730	2,780	0,029	2,751	3,53	0,637
2,680	0,113	2,793	0,062	2,731	33,16	1,334
2,340	0,480	2,820	0,127	2,693	21,40	1,204
2,658	0,055	2,713	0,029	2,684	29,29	1,404
2,074	0,549	2,623	0,028	2,595	0,77	1,052
2,406	0,175	2,581	0,021	2,560	13,00	1,563
2,884	0,260	3,144	0,586	2,558	26,67	1,406
1,280	0,110	1,390	0,400	0,990	2,92	0,986
1,166	0,083	1,249	0,395	0,854	1,63	0,916
1,134	0,063	1,197	0,405	0,792	0,80	0,791

Einzelne Ausnahmen erklären sich einfach aus anderen Umständen. So ist der Teilungskoeffizient von No. 5 viel kleiner

(37,21) als jener von No. 4 (195,0), jener von No. 6 hingegen grösser (272,6), weil die Schlacke von No. 5 weit weniger *CaO* + + *MnO* (64) enthält als die beiden anderen, der Sättigungsgrad von No. 6 hingegen (1,594) höher ist als der der anderen beiden (1,469 und 1,404). — Ebenso ist der Teilungskoeffizient von No. 10 (178,0) weit höher als jener der beiden vorhergehenden (28,38 und 0,37), weil die Schlacke wenig sauer und ihr *CaO* + *MnO*-Gehalt (85) grösser ist. Hingegen ist der Teilungskoeffizient von No. 9 (0,37) auffallend klein, weil der Sättigungsgrad der Schlacke ausserordentlich niedrig ist. In ähnlicher Weise erklären sich auch die übrigen Abweichungen.

Wir kommen somit zu folgenden Regelmässigkeiten.

Der Teilungskoeffizient wächst:

1. mit wachsendem Sättigungsgrade und relativem *CaO* + + *MnO*-Gehalt der Schlacken,

2. mit wachsendem Kohlenstoff- und Mangangehalt des Roheisens, und

3. mit abnehmendem Phosphorgehalt desselben.

4. Der Siliciumgehalt des Roheisens scheint ziemlich belanglos zu sein.

Die übrigen Reduktionsprozesse sind zu wenig eingehend studiert, um sie hier spezieller abhandeln zu können. Die allgemeinen Betrachtungen in den vorstehenden Kapiteln lassen sich jedoch ohne weiteres auf dieselben anwenden, und dürften zu ihrem Verständnisse genügen.

B. Frischprozesse.

Zwölftes Kapitel.

Allgemeines.

Je nach der Temperatur, bei welcher sich die Frischprozesse vollziehen, lassen sich dieselben in folgender Weise einteilen.

1. bei sehr hoher Temperatur: Das zu frischende Roheisen sowie das Endprodukt sind flüssig (Darstellung von Flusseisen und Flussstahl).

2. bei weniger hoher Temperatur: Das zu frischende Roheisen ist flüssig, das Endprodukt jedoch teigig (Schweisseisen-Darstellung).

3. bei niederen Temperaturen: Das angewendete Roheisen wie das Frischprodukt sind fest (das Glühfrischen).

Je nach den angewendeten Apparaten und oxydierenden Agentien lassen sich dieselben noch weiter in folgender Weise einteilen.

Übersicht der Frischprozesse.

Das Frischen erfolgt	Oxydierendes Agens	Frischapparat	Prozess
in festem Zustande	Luft Erz	in Glühkästen	**Glühstahlbereitung** **schmiedbarer Guss**
im teigigen Zustande	Luft	am Frischfeuer (Herd)	**Herdfrischen**
		im Puddelofen: durch Rühren „ Drehen des Ofens	**Puddeln**
	Erz	im Puddelofen: durch Rühren „ Drehen des Ofens	**Erzpuddeln**
im flüssigen Zustande	Luft	in Birnen od. Konvertern: mit sauerem Futter	**Bessemern: sauer**
		mit basischem Futter	**basisch (Thomasprozess)**
	Luft oder Erz	im Flammofen: mit sauerem Futter	**Siemens-Martin-Prozess: sauer**
		mit basischem Futter	**basisch**
	Erz	im Tiegel	**Erzstahl-Verfahren**

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, ist es in allen Fällen Sauerstoff, der bei dem Frischprozesse wirksam auftritt.

Schon im ersten Buche dieses Teiles[1]) wurde erwähnt, dass sich geschmolzenes Eisen in Berührung mit Sauerstoff teilweise zu Eisenoxydul oxydiert, das vom geschmolzenen Eisen gelöst wird. Bei Anwesenheit von Kieselsäure verbindet sich diese mit dem Eisenoxydul und giebt Schlacke.

Enthält das Eisen — was ja bei allen technischen Eisensorten der Fall ist — noch andere Begleitstoffe, so werden auch diese dem oxydierenden Einflusse des Sauerstoffes unterliegen. Hierbei werden natürlich die am leichtesten oxydierbaren Bestandteile zuerst oxydiert werden. Erstere werden daher die weniger leicht oxydierbaren vor der Oxydation schützen.

An derselben Stelle wurde auch bereits erwähnt, dass dieser Schutz keineswegs so weit geht, dass die einzelnen Bestandteile des Eisens der Reihe ihrer Oxydierbarkeit entsprechend, einer nach dem andern aus dem Metalle entfernt werden können, ja dass es nicht einmal möglich ist, die Reihenfolge, in welcher die Oxydation dieser verschiedenen Elemente beginnt, ein für allemal zu fixieren, indem hierbei das gegenseitige Massenverhältnis, die Temperatur, bei welcher sich die Oxydation vollzieht, und die Gegenwart fremder Stoffe eine wesentliche Rolle spielen.

Da in den technischen Eisensorten das Eisen gewöhnlich in weit überwiegender Menge vorhanden ist, wird dieses Element immer mit oxydiert und teils durch gleichzeitig oxydiertes Silicium oder durch schon vorhandene Kieselsäure verschlackt, teils reagiert erst die so entstandene Sauerstoffverbindung desselben (und des Mangan) auf die Begleitstoffe des Eisens, so dass die Sauerstoffverbindungen des Eisens quasi als Sauerstoffüberträger angesehen werden können.

Die Wirkung der Temperatur und fremden Stoffe wurde gleichfalls bereits an der erwähnten Stelle an Beispielen erörtert, doch sollen hier noch einige Beispiele angeführt werden.

Phosphor wird bei Gegenwart einer kieselsäurereichen Schlacke überhaupt nicht oxydiert. Bei Gegenwart basischer Schlacke hingegen, wo die Möglichkeit zur Bildung von Phosphaten gegeben ist, erfolgt die Oxydation des Phosphors gleichzeitig mit jener des Siliciums, und — vorausgesetzt, dass die Arbeitstemperatur die Schmelztemperatur des Roheisens nicht wesentlich überschreitet

---

1) Seite 17.

— vor der Verbrennung des Kohlenstoffes. Liegt die Frischtemperatur jedoch sehr hoch, so verbrennt zuerst der Kohlenstoff, und erst wenn dieses Element fast vollständig verschwunden ist, kann die Oxydation des Phosphors beginnen. Ja, bei hohen Temperaturen kann es sogar vorkommen, dass der im Eisen enthaltene Kohlenstoff Phosphor aus etwa in der Schlacke enthaltenen Phosphaten reduziert.

Wie das eben Gesagte erkennen lässt, ist es bei Gegenwart basischer Stoffe (Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk u. s. w.) bei niederer Temperatur möglich, den Phosphor vor dem Kohlenstoffe zu oxydieren — wobei allerdings die Bildungsenergie der Phosphate eine Rolle spielt.

In Öfen mit basischer Zustellung verbrennt der Kohlenstoff viel rascher und vollständiger als in solchen mit kieselsäurereichem Futter. Dies rührt daher, weil in letzteren das oxydierte Eisen mit der Kieselsäure Schlacke bildet, während es bei Öfen mit basischer Zustellung nur in geringem Grade verschlackt, hingegen aber oxydierend auf den Kohlenstoff wirkt und so — wie schon erwähnt — die Rolle eines Sauerstoffüberträgers spielt.

Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon und Arsen lassen sich beim Frischen des Eisens nicht oxydieren; sie bleiben daher im Eisen zurück, und da die Masse des Metalles durch Oxydation seiner anderen Bestandteile sich verringert, steigt beim Frischen der Prozentgehalt des Metalles an diesen Stoffen.

Der Schwefelgehalt des Eisens wird beim Frischen nur zu sehr geringerem Teile als SO_2 entfernt; hingegen gelingt es bei Gegenwart basischer, namentlich manganreicher Schlacken einen Teil desselben als Sulfid (also unoxydiert) in die Schlacke zu bringen.[1])

Die Wirkung des Sauerstoffs auf Eisen im teigigen Zustande ist nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, dass in diesem Falle die Oxydation bei relativ niederer Temperatur erfolgt, wenn man also den Einfluss der niederen Arbeitstemperatur berücksichtigt. Welche Rolle hier die eingeschlossenen Oxyde, beziehungsweise Schlacken spielen, wurde bereits angedeutet.[2])

---

1) Siehe Seite 120—149.

2) Siehe Seite 149—152.

Die Einwirkung des Sauerstoffes auf festes erhitztes Eisen wurde gleichfalls schon früher besprochen.[1])

Wir haben schon in der Einleitung und a. a. O. gesehen, dass die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Eisenoxyduloxyd:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O$$

zu einer umkehrbaren Reaktion führt, indem sich zwischen dem Wasserdampf- und Wasserstoffgehalte der Gasphase ein Gleichgewicht einstellt. Ein derartiges Gasgemenge kann nur dann oxydierend wirken, wenn es mehr Wasserdampf enthält als dem Gleichgewichte entspricht, während es reduzierend wirkt, wenn sein Wasserstoffgehalt grösser ist.

Genau dasselbe tritt auch dann ein, wenn die Oxydation durch Sauerstoff oder Kohlensäure bewirkt wird. Auch hier tritt ein Gleichgewicht zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd ein, und es werden somit alle hierüber im ersten und zweiten Buche dieses Teiles bereits entwickelten Betrachtungen und Gesetze ebenso wie für die Reduktionsprozesse auch für die Oxydationsvorgänge Geltung haben.

Namentlich aber ist zur Beurteilung der Frischprozesse die Kenntnis der freien Energien der betreffenden Reaktionen von Wichtigkeit, die wir ja[2]) als Mass der Affinität kennen gelernt haben. Leider sind dieselben noch zu wenig bekannt, um eine theoretische Behandlung der hierher gehörigen Vorgänge zu ermöglichen. Es wird hier genügen, auf die betreffenden Kapitel des vorliegenden Teiles, namentlich auf das achte Kapitel des zweiten Buches, hinzuweisen, in welchem das Wichtigste hierüber zusammengefasst ist.

Wir wollen nun die einzelnen Gruppen von Frischprozessen der Reihe nach besprechen.

---

1) Seite 19—23.

2) Zweites Buch, drittes Kapitel.

Dreizehntes Kapitel.

Frischen des Eisens im festen Zustande (Glühstahlbereitung und schmiedbarer Guss).

Das Glühfrischen, das ist die Entkohlung des Roheisens im festen Zustande durch Glühen mit Sauerstoff abgebenden Körpern wurde bereits im 17. Jahrhundert ausgeführt. Natürlich findet das Verfahren hauptsächlich zur Erzeugung kleinerer Gussstücke Anwendung, doch wurden bis in die jüngste Zeit in Steiermark auch dünne Roheisenscheiben hergestellt (das sogenannte Blattelreissen) und durch Glühfrischen entkohlt.

Der Vorgang beruht darauf, dass an der Oberfläche der Gussstücke, sei es durch unmittelbare Einwirkung von Luftsauerstoff, sei es durch Sauerstoff abgebende Oxyde, der Kohlenstoff verbrannt wird. Bei längerem Glühen wandert nun infolge des so entstehenden Konzentrationsgefälles Kohlenstoff aus dem Innern gegen die Oberfläche, wird dort wieder verbrannt, und so schreitet die Entkohlung in das Innere hinein fort. Wird das Glühen zu früh unterbrochen, so bleibt das Innere der Gussstücke kohlenstoffreich, und es entsteht so der „Kern".

Als Oxydationsmittel („Glühmittel") verwendet man Roteisenerze, sowie geröstete Magnet-, Spat- und Brauneisensteine. Eine zu rasche Oxydation bewirkt eine Lockerung des Metallgefüges durch das entwickelte Kohlenoxydgas; ja es kann zur Abtrennung einer entkohlten Schale vom kohlenstoffreichen Kern kommen. Da nun die verwendeten Erze während des Prozesses Sauerstoff verlieren, kann man ihre oxydierende Wirkung durch Beimengung von schon gebrauchten Glühmitteln abschwächen. Manchmal setzt man dem Erze auch unwirksame Verdünnungsmittel (gebrannten Kalk, u. s. w.) zu. Erze, die wegen niederem Eisenoxydgehalte zu wenig energisch wirken, können durch Zusatz von Braunstein brauchbarer gemacht werden. Jedenfalls sollen dieselben schwefelarm sein, um eine Anreicherung des Metalles an diesem schädlichen Elemente zu vermeiden.

Soll (wie beim Tunnerschen Glühstahl) der atmosphärische Sauerstoff als Oxydationsmittel verwendet werden, so packt man,

um ein Verbrennen des Eisens[1]) zu vermeiden, die Gussstücke in groben Quarzsand.

Als Rohmateriale verwendet man weisses Roheisen mit mässigem Siliciumgehalt (um dichte und scharfe Abgüsse zu erhalten, soll der Siliciumgehalt nicht unter 0,4 %, am besten zwischen 0,6 und 0,8 % betragen). Der Kohlenstoffgehalt soll 3 % nicht wesentlich übersteigen, und auch der Phosphor- und Schwefelgehalt soll gering sein. Da Graphit nicht, oder doch nur in unmittelbarer Berührung mit den Glühmitteln verbrannt wird, wählt man graphitfreies, also weisses Roheisen.

Ein hoher Mangangehalt verzögert die Oxydation des Kohlenstoffes, weshalb derselbe 0,4 % nicht übersteigen soll.

Kleinere Gegenstände werden aus Tiegeln gegossen (schmiedbarer Guss), während der Guss grösserer Gegenstände aus Kupolöfen erfolgt (Temperstahl).[2])

Die gegossenen und sorgfältig von anhängendem Formmateriale gereinigten Gegenstände werden — wenn sie klein sind — in cylindrische, gusseiserne Glühtöpfe — wenn sie grösser sind — in die gemauerten Behälter des Glühofens verpackt. Die Behälter werden (nachdem solche aus Eisen innen mit Kalk bestrichen wurden) mit einer Schicht des Glühmittels beschickt, die Gussstücke in gleichmässiger Verteilung (jedoch ohne einander oder die Wände zu berühren) eingelegt, die Zwischenräume mit Glühmittel ausgefüllt, eine Schicht des Glühmittels darüber gedeckt, eine zweite Schicht der Gussstücke eingelegt, u. s. w. Nun werden die Glühtöpfe (wo solche zur Anwendung kommen) mit eisernen oder blechernen Deckeln geschlossen und in den Ofen eingesetzt, während die im Ofen selbst eingebetteten Gussstücke mit Ziegeln bedeckt werden. Man verschliesst die Einsatzöffnung und beginnt zu feuern. Je nach der Grösse der Gegenstände und dem Grade der zu erzielenden Entkohlung ist die Dauer des Prozesses (mindestens eine Woche) eine verschiedene. Wichtig ist die Einhaltung der richtigen Temperatur (Rotglut). Nach dem Abkühlen des Ofens wird derselbe geöffnet, die Gefässe werden entleert und

---

1) Seite 20 dieses Teiles, siehe auch zweiter Teil, Seite 81.

2) Nicht zu verwechseln mit Temperguss. Beim eigentlichen Tempern wird nur der gebundene Kohlenstoff in Temperkohle übergeführt, wodurch das Material schmiedbar wird, während beim Glühfrischen der Kohlenstoff durch Oxydation derselben aus dem Metalle entfernt wird.

jeder einzelne Gegenstand auf Weichheit und Dehnbarkeit geprüft und die anhaftende Glühmasse entfernt.

Über den chemischen Verlauf des Prozesses geben die folgenden Untersuchungsreihen Aufschluss.

I. Versuche von Davenport.[1])

Erster Versuch:

	C	*Si*	*P*	*S*	*Mn*
Vor dem Glühen	3,44	0,44	0,31	0,059	0,53
nach einmaligem Glühen	1,51	0,44	0,32	0,067	0,58
„ zweimaligem „	< 0,10	0,45	0,31	0,083	0,52

Zweiter Versuch:

	C	*Si*	*P*	*S*	*Mn*
Vor dem Glühen	3,48	0,58	0,28	0,10	0,58
nach einmaligem Glühen	0,43	0,61	0,29	0,14	0,61
„ zweimaligem „	< 0,10	0,61	0,29	0,16	0,57

Die Versuche zeigen, was sich ja übrigens von vornherein erwarten lässt, dass sich nur der Kohlenstoffgehalt, und zwar bedeutend verringert, während der Silicium-, Phosphor-, und Mangangehalt keine Veränderung erfahren. Der Schwefelgehalt kann durch Aufnahme aus dem Glühmittel eine Vergrösserung erfahren.

Ebenso fand auch Forquignon,[2]) dass der Siliciumgehalt selbst nach 144 stündigem Erhitzen ungeändert bleibt:

Vor dem Glühen	0,45 % *Si*	0,77 % *Si*
nach dem Glühen in Sand . . .	0,44 „ „	— „ „
„ „ „ „ Erz	— „ „	0,76 „ „

Hingegen fand Richter,[3]) dass beim Glühen in Sand der Silicium- und Mangangehalt abnehmen könne.

---

1) Chemische Untersuchungen über einige Punkte der Darstellung schmiedbaren Gusses. Dingl. polyt. Journ. 207, p. 51; Mechanics Magazine 1871, p. 392.

2) Récherches sur la fonte malléable et sur la recuit des aciers (Ann. chim. phys. 5ème Serie, 23, p. 433, 1881; Stahl und Eisen 1886, S. 380, 777.

2) Jahrb. der österr. Bergakademien, 1860, S. 359.

II. Untersuchungen Richters über das Glühfrischen in Quarzsand (Tunners Glühstahlerzeugung).

	C	*Si*	*S*	*Mn*
1. Probe				
Vor dem Glühen	3,57	0,13	0,009	0,61
nach „ „	1,17	0,002	0,010	0,19
2. Probe				
Vor dem Glühen	3,42	0,11	0,008	0 58
nach „ „	1,20	0,008	0,011	0,21

Ähnlich fand auch Gottlieb[1]) bei der Tunnerschen Glühstoffbereitung eine Verringerung des Siliciumgehalts von 1,01 auf 0,25 %

Wahrscheinlich wurde in beiden Fällen eine ausserordentlich hohe Temperatur angewendet. Der Vorgang findet übrigens eine Analogie in der Schlackenbildung an Ingots aus Soaking pits oder Glühöfen.[2])

Die Oxydation des Kohlenstoffes erfolgt beim Glühfrischen nicht unmittelbar, sondern der chemisch gebundene Kohlenstoff wird (wenigstens im Innern der Glühstücke) zunächst in Temperkohle umgewandelt, wie folgende Versuche zeigen.

III. Unternehmungen Forquignons[3]) über die Veränderungen des Kohlenstoffes beim Glühfrischen.

	Vor dem Glühen	Nach 36-,	72-,	144- stündigem Glühen
1. Versuch				
Härtungs- und Carbid-Kohle	2,94	2,13	0,96	0,84
Temperkohle	Spur	0,47	0,84	0,26
Zusammen	2,94	2,60	1,80	1,10
2. Versuch				
Härtungs- und Carbid-Kohle	3,27	1,55	1,25	0,90
Temperkohle	—	1,45	1,09	1,51
Zusammen	3,27	3,00	2,34	1,41

1) Jahrb. d. österr. Bergakademien 1857, S. 105.
2) Siehe die Schlackenanalyse im ersten Teil, S. 287.
3) l. c.

	Vor dem Glühen	Nach 36-, stündigem Glühen	Nach 72-, stündigem Glühen	Nach 144- stündigem Glühen
3. Versuch				
Härtungs- und Carbid-Kohle . .	3,12	0,94	1,02	0,81
Temperkohle	Spur	1,61	1,19	0,50
Zusammen	3,12	2,55	2,21	1,31
4. Versuch				
Härtungs- und Carbid-Kohle . .	3,51	1,17	0,85	0,71
Temperkohle	0,02	2,28	1,56	0,81
Zusammen	3,53	3,45	2,41	1,52

IV. Untersuchungen Forquignons[1]) über das Glühen in Quarzsand.

	Vor dem Glühen	Nach 72-, stündigem Glühen	Nach 144- stündigem Glühen
1. Versuch			
Härtungs- und Carbid-Kohle . .	2,94	1,45	1,00
Temperkohle	0,00	0,16	0,50
Zusammen	2,94	1,61	1,50
2. Versuch			
Härtungs- und Carbid-Kohle . .	3,27	1,82	1,26
Temperkohle	0,00	1,20	1,18
Zusammen	3,27	3,02	2,44

Ähnliche Versuche wurden auch von Watanabe[2]) ausgeführt, wobei die Proben in den kalten Ofen eingesetzt wurden. Nach vier Tagen war Rotglut erreicht, worauf noch vier Tage lang gefeuert wurde.

---

1) l. c.
2) Stahl und Eisen 1897, S. 633.

V. Versuche von Watanabe.[1])

	Härtungs-kohle	Carbid-kohle	Temper-kohle	Gesamt-Kohlenstoff
ungeglüht	0,741	2,597	—	3,338
nach 4tägigem Glühen	0,815	2,246	—	3,061
„ 5 „ „	0,859	2,073	—	2,932
„ 6 „ „	0,835	1,874	0,179	2,888
„ 7 „ „	0,631	0,430	1,037	2,098
„ 8 „ „	0,245	0,492	0,823	1,570
„ 10 „ „	—	0,656	0,443	1,099

Die Zunahme der Härtungskohle nach dem ersten Tage des Glühens ist darauf zurückzuführen, dass das gegossene Stück (Analyse der mit „ungeglüht“ bezeichneten Probe) langsam, die aus dem Ofen entnommenen Proben jedoch verhältnismässig rasch erkaltet waren. Überdies liegt die Entkohlungstemperatur ober der Umwandlungstemperatur von Härtungskohle in Carbidkohle, so dass die getrennte Bestimmung dieser beiden Kohlenstoffformen in vorstehender Untersuchung ganz überflüssig erscheint.

Die Entkohlung erfolgt erst dann rascher, wenn Temperkohle aufzutreten beginnt.

Diese Beobachtungen werden durch die Untersuchungen Roystons[2]) vollkommen bestätigt.

Überdies hat Forquignon[3]) auch noch gezeigt, dass auch durch Überleiten von trockenem Wasserstoff oder Stickstoff über kohlenstoffhaltiges Eisen bei Gelbglut eine Entkohlung desselben bewirkt werden könne.

VI. Untersuchungen Forquignons über das Glühen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom.

	C %
1. Versuch	
Vor dem Glühen	3,27
Nach 46stündigem Glühen im Wasserstoffstrom	1,83
2. Versuch	
Vor dem Glühen	2,94
Nach 46stündigem Glühen im Wasserstoffstrome, der bereits auf die Probe des ersten Versuches eingewirkt hatte	2,30

1) l. c.

2) Journ. Iron Steel Inst. 1897 I, p. 154.

3) l. c.

	C%
3. Versuch	
Vor dem Glühen	2,94
Nach 62stündigem Glühen im Wasserstoffstrome bei dunkler Rotglut	3,02
Nach abermaligem 48stündigem Glühen im Wasserstoffstrome bei heller Rotglut	1,79
4. Versuch	
Vor dem Glühen	2,91
Nach 48stündigem Glühen im Stickstoffstrom	2,44

Übrigens beobachtete auch Osmond[1]) beim Glühen im Wasserstoffstrome eine Kohlenstoffabnahme.

Die nach dem Glühen entweichenden Gase enthielten Kohlenwasserstoff, bezw. Cyan.

Diese Erscheinung kann übrigens auch die auffallende Thatsache erklären, dass der Kohlenstoffgehalt des weissen Roheisens auch beim Glühen in Holzkohle abnimmt:

1. Versuch (Forquignon).

Vor dem Glühen	2,94 % C
nach 144stündigem Glühen in Holzkohle	2,26 „ „

2. Versuch (Ledebur)[2])

Vor dem Glühen	2,82 „ „
nach 108stündigem Glühen in Holzkohle	2,29 „ „

3. Versuch (Ledebur)[2])

Vor dem Glühen	2,31 „ „
nach 72stündigem Glühen in Holzkohle	1,86 „ „

4. Versuch (Ledebur)[2])

Vor dem Glühen	3,83 „ „
nach 108stündigem Glühen in Holzkohle	3,39 „ „

In anderen Fällen wird jedoch der Kohlenstoffgehalt des Roheisens durch Glühen in Holzkohle nicht verändert.

Schliesslich mögen noch die folgenden Ergebnisse aus der Praxis[3]) mitgeteilt werden:

1) Transformation du fer et du carbone, p. 66.

2) Stahl und Eisen 1886, S. 381, 777.

3) B. Osann, Stahl und Eisen 1903, S. 32.

	C %	Mn %	Si %	P %	S %
Zusammensetzung des Roheisens vor dem Glühen[1]	3,23	0,50	0,56	0,057	0,44
nach 8tägigem Glühen	[2]	0,33	0,54	0,095	0,161
„ 10 „ „	[2]	0,33	0,54	0,100	0,181
am Ende des Verfahrens	[2]	0,33	0,54	0,109	0,209

Der Kohlenstoffgehalt betrug:

	bei einer Wandstärke von			
	4,5 mm	9.7 mm	20 mm	40 mm
	%			
Nach 8tägigem Glühen	1,81	1,79	2,92	2,98
„ 10 „ „	1,19	1,54	2,77	2,85
am Ende des Verfahrens	0,31	0,87	2,54	2,68

Ein Flusseisenstab, der getempert wurde, hatte:

	C %	Mn %	Si %	P %	S %
Vor dem Tempern	0,065	0,40	0,37	0,086	0,024
nach „ „	0,053	0,40	0,37	0,105	0,047

Welche Veränderungen das Glühmittel erleidet, zeigen folgende Analysen:

	Eisen als		P	S
	Fe_2O_3 %	FeO %	%	%
Neues Tempererz vor dem Tempern	44,78	1,73	0,30	—
Gemisch aus alter und neuer Tempermasse vor dem Tempern	30,00	17,0	0,30	0,35
Tempermasse nach dem Tempern:				
1. unmittelbar am Gussstück gelagerte Kruste	25,98	38,41	0,19	0,29
2. weiter vom Gussstück entfernte Masse	7,96	39,59	0,29	0,27

1) Nur der Kohlenstoff wurde direkt bestimmt, die übrige Zusammensetzung ist aus der Gattierung der im Kupolofen umgeschmolzenen Roheisensorten berechnet.

2) Siehe die nächste Tabelle.

Neben den schon früher erwähnten Untersuchungen Roystons[1]) und anderer, sind noch jene von A. F. Child und W. P. Heineken[2]) über die Veränderungen zu erwähnen, welche das Kleingefüge und die mechanischen Eigenschaften des Gusseisens durch kurzes Ausglühen, sowie bei der Darstellung von schmiedbarem Guss erleiden. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen.

1. Bei der Erzeugung von schmiedbarem Guss spielen sich zwei Vorgänge ab:

a) das Carbid Fe_3C zerfällt in der Hitze in fein verteilte Temperkohle und in Ferrit,

b) die Temperkohle wird durch das Eisenoxyd der Packung in Kohlenoxyd umgewandelt, das später zu Kohlensäure verbrennt.

2. Die Zerlegung des Carbids nimmt nur kurze Zeit in Anspruch. (?)

3. Der graphitische Kohlenstoff wird nur schwer aus Gusseisen entfernt. (Selbst nach 40tägigem Glühen war noch ein kleiner schwarzer Kern von Graphit und Ferrit im Gusseisen unverändert zurückgeblieben.

4. Der Perlit hat das Bestreben, sich bei langem Glühen und nachfolgendem langsamen Abkühlen um Graphitausscheidungen zu bilden.

5. Mässig langes Erhitzen ist vorteilhaft für Grauguss.

6. Die starke Porosität des grauen Gusseisens, die durch bei langem Glühen erfolgende Entfernung des Graphites hervorgerufen wird, ist die Hauptursache seiner geringen Festigkeit.

7. Der Austenit nimmt im Gefüge des von hohen Temperaturen plötzlich abgekühlten weissen Eisens dieselbe Stellung ein wie der Perlit im Gefüge von weissem Eisen, das von hohen Temperaturen langsam erkaltete.[3])

8. Perlit erteilt dem Eisen Festigkeit.

9. Der Punkt Ar_1 scheint durch die Gegenwart von viel gebundenem Kohlenstoff (weisses Eisen) herabgedrückt zu werden. (?)[4])

1) Siehe auch zweiter Teil, S. 50.

2) Trans. Amer. Inst. Mining. Eng. 1900, p. 734—759.

3) Das ist wohl begreiflich, da ja bei der langsamen Abkühlung die Hauptmasse des Austenites in Martensit, und dieser in Perlit übergeht.

4) Neuere Untersuchungen von Carpenter und Keeling sprechen für das Gegenteil.

Vierzehntes Kapitel.

Frischprozesse, bei welchen das Frischprodukt in teigigem Zustande aus flüssigem Roheisen gewonnen wird. (Herdfrischen.)

Die hierher gehörigen Verfahren unterscheiden sich je nach den Metallmengen, welche auf einmal dem Frischprozesse untergezogen werden, in das

Herdfrischen, wobei kleine Partien des Roheisens von dem Gebläse niedergeschmolzen und gefrischt werden, und das

Puddeln oder Flammofenfrischen, wobei grössere Roheisenmengen in einem Flammofen geschmolzen und dann gefrischt werden.

In beiden Fällen wird der zum Frischen erforderliche Sauerstoff entweder nur der Luft, oder aber einem sauerstoffhaltigen Erze entnommen, so dass man Luftfrischen und Erzfrischen unterscheiden kann. Beide Prozesse gehen jedoch ohne scharfe Grenzen ineinander über, da ja auch beim Luftfrischen sauerstoffhaltige Schlacken gebildet werden, die dann auf das Eisen oxydierend wirken.

Die Theorie des Prozesses ist kurz folgende: Wenn auf geschmolzenes Roheisen bei einer dem Schmelzpunkte desselben nahe liegenden Temperatur Sauerstoff einwirkt, so oxydiert sich in erster Linie Silicium neben Mangan und Eisen und bildet eine leicht schmelzbare MnO- und FeO-Silikat-Schlacke.

Wenn auch das Eisen weniger leicht oxydierbar ist als das Mangan, so wird es doch gleichzeitig mit diesem verschlackt, weil es in weit grösserer Menge vorhanden ist als letzteres.

Ist einmal die Hauptmenge des im Roheisen enthaltenen Siliciums oxydiert, so wird die Schlacke infolge fortgesetzter Bildung von Metalloxyd immer basischer und nimmt endlich neben FeO und MnO noch sehr erhebliche Mengen von Fe_2O_3 auf. Hierdurch wird die Schlacke strengflüssig.

Da aber hierbei das Eisen immer ärmer an Begleitstoffen wird, sinkt gleichzeitig auch sein Schmelzpunkt, und man muss — um den Prozess nicht zu unterbrechen und die Masse flüssig zu erhalten — die Temperatur steigern. Infolgedessen wird aber jetzt der Kohlenstoff, der wegen der niederen Arbeitstemperatur

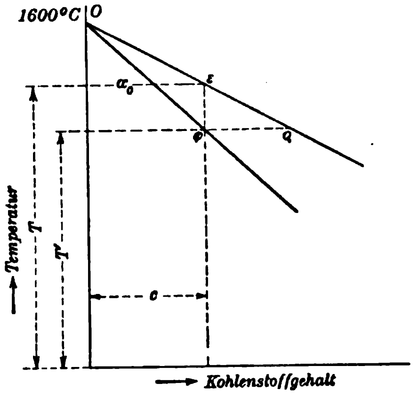
bisher nicht berührt worden war, teils durch freien Sauerstoff, teils (und zwar hauptsächlich) durch den Sauerstoff der in der Schlacke enthaltenen Oxyde des Eisens verbrannt, wobei ein Teil des Eisens der Schlacke wieder zu Metall reduziert wird. Man sagt dann: das Eisen „gart“ oder „wird gar“.

Vor dem Kohlenstoff wird noch der Phosphor oxydiert. Da aber die gebildete Phosphorsäure nur von einer sehr basischen Schlacke aufgenommen werden kann, so wird sie — wenn die Schlacke sauer ist — entweder überhaupt nicht gebildet, oder von dem im Metall enthaltenen Mangan, Eisen oder Kohlenstoff wieder „rückreduziert“.

Der Schwefel wird zu SO_2 oxydiert, und zwar um so vollständiger, je höher die Temperatur ist, und je länger der Prozess dauert.

Einen noch klareren Einblick in diese Verhältnisse erhält man — den Betrachtungen E. Heyns[1]) folgend —, wenn man die Vorgänge bei der Erstarrung flüssiger Eisenkohlenstofflegierungen betrachtet.[2])

Fig. 54.



Eine flüssige Legierung mit c-$^0/_0$ Kohlenstoff (Fig. 54) wird beim Sinken der Temperatur auf T^0 zu erstarren beginnen, indem sich aus der Schmelze Mischkrystalle abscheiden, während flüssige Mutterlauge zurückbleibt. Die Mischkrystalle ändern mit weiter sinkenden Temperaturen ihrem Kohlenstoffgehalt entsprechend den

1) Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde, S. 41.

2) Siehe auch zweiter Teil, Einleitung und erstes Buch

wachsenden Abscissen der Punkte α_0 bis φ. Gleichzeitig wächst ihre Menge von Null, bis sie bei T^0 (Punkt φ) der Menge der gesamten Legierung entsprechen.

Der Kohlenstoffgehalt der flüssigen Mutterlauge wächst gleichfalls entsprechend den wachsenden Abscissen der Punkte von ε bis ϱ. Bei ε entspricht die Menge der Mutterlauge derjenigen der ganzen Legierung. Ihre Menge nimmt mit sinkender Temperatur ab, bis sie bei T^0 gleich Null geworden ist. Bei dieser Temperatur ist der vorübergehende Zerfall der Legierung beendet, die ganze Masse ist wieder homogen geworden.

Der geschilderte Erstarrungsvorgang entspricht der (langsamen) Erstarrung von Flusseisen. Der Vorgang vollzieht sich bei unverändertem Kohlenstoffgehalt, aber bei sinkender Temperatur.

Bei den uns hier interessierenden Frischprozessen ist der Kohlenstoffgehalt des angewendeten Flusseisens im allgemeinen kleiner als 4,3 % (eutektischer Punkt), und überdies vollzieht sich ein Teil des Frischens bereits im geschmolzenen Metall.

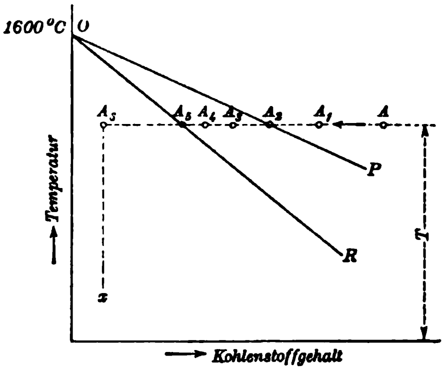
Sehr lehrreich ist nun der Vorgang, der sich bei der Herstellung des Schweisseisens im Puddelofen (oder im Frischherde) und nach Herstellung der Luppe bis zu ihrer Erkaltung vollzieht. Um die Überlegung nicht verwickelt zu machen, nehmen wir an, dass die Temperatur im Puddelofen von der Beendigung des Einschmelzens des Satzes ab unverändert bleibt. (Dies trifft ja in Wirklichkeit nicht zu; die Abweichungen beeinflussen aber das Gesamtbild unserer Betrachtung nicht wesentlich; die entsprechende Berichtigung ist leicht anzubringen.)

Der geschmolzene Einsatz habe die Temperatur T, sein Kohlenstoffgehalt sei durch die Abscisse des Punktes A (Fig. 55) dargestellt. Unter dem Einflusse der frischenden Wirkung der Schlacke und der Ofengase (bezw. des Windes) sinkt der Kohlenstoffgehalt des Bades; er wird zu einer bestimmten Zeit der Abscisse des Punktes A_1 entsprechen. Andere Veränderungen sind noch nicht eingetreten, denn A_1 liegt noch oberhalb OP, also im Bereiche der flüssigen Legierung. Erst wenn der Kohlenstoffgehalt so weit gesunken ist, dass der Punkt A_2 (der mit ϱ in Fig. 54 zusammenfällt) erreicht ist, tritt die Legierung in das Bereich der teils flüssigen, teils festen Legierung zwischen POR ein. Es beginnen sich Mischkrystalle, deren Zusammensetzung der Abscisse von φ, Fig. 54

entspricht (kurz als Mischkrystalle φ bezeichnet), abzuscheiden; ihre Menge ist aber vorläufig noch nahezu Null.

Ist infolge weiterer Frischwirkung der Kohlenstoffgehalt so weit herabgedrückt, dass A nach A_3[1]) gelangt, so bestehen Mischkrystalle φ neben einer Mutterlauge, deren Kohlenstoffgehalt durch die Abscisse des Punktes ϱ Fig. 54 angegeben wird (kurz Mutterlauge ϱ genannt).

Fig. 55.



Das Verhältnis μ zwischen Krystallen φ und Mutterlauge ϱ ist nun gestiegen von Null auf den Wert $\frac{A_3\varrho}{A_3\varphi}$.[2]) Das Ausscheiden dieser Krystalle ist eine bekannte Erscheinung beim Puddelverfahren, die man mit dem Auge beobachten kann. Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt des Systems (Kohlenstoff in Krystallen + Kohlenstoff in Mutterlauge) sinkt weiter. Punkt A gelangt nach A_4. Die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystalle ändert sich dabei nicht, ihr Kohlenstoffgehalt entspricht immer noch der Abscisse von φ; ebensowenig hat sich der Kohlenstoffgehalt der Mutterlauge, ϱ, geändert. Einzig allein verändert hat sich das Verhältnis zwischen Krystallen und Mutterlauge, und zwar zu Gunsten der Krystalle; es ist jetzt $\mu = \frac{A_4\varrho}{A_4\varphi}$. Bei weiter fortgesetzter Frischung gelangt schliesslich A nach A_5 entsprechend dem Punkte φ, d. h. jetzt hat sich die ganze Legierung in feste Mischkrystalle

1) A_3 giebt den Kohlenstoffgehalt des ganzen Metalles, also von Mischkrystallen und Mutterlauge zusammen.

2) Siehe zweiter Teil, l. c.

umgewandelt, die Menge der flüssigen Mutterlauge ist Null geworden. Die einzelnen Mischkrystalle bilden keine dichte Masse, sie sind durch Schlackenteilchen voneinander getrennt und bilden mit diesen einen Teig. Die Frischwirkung setzt sich (im Puddelofen) auch jetzt weiter fort. Der Kohlenstoffgehalt der Krystalle sinkt beispielsweise bis zu dem der Abscisse von A_6 entsprechenden Betrage; natürlich kann sich das nur auf den Durchschnittskohlenstoff beziehen, denn die einzelnen Mischkrystalle werden nicht gleichmässig von der Frischwirkung betroffen, und zeigen wechselnden Kohlenstoffgehalt. Hat der Durchschnittkohlenstoffgehalt den gewünschten Wert erreicht, z. B. bei A_6, so werden die Luppen aus dem Ofen genommen; bei ihrer Weiterverarbeitung sinkt die Temperatur, so dass die weitere Änderung des Systems durch die Linie A_6x dargestellt wird. [1])

Jetzt ist es auch klar, warum beim Puddelprozesse zum Zwecke des Garens die Temperatur gesteigert wird, und welchen Zweck die Zweimal- bezw. Dreimalschmelzerei beim Herdfrischen verfolgt.

Wir wollen nun zunächst das Herdfrischen noch etwas näher betrachten.

Der Prozess beruht darauf, dass das Roheisen in kleinen Partien geschmolzen und partienweise durch den Windstrom gefrischt wird.

Je nach der Art des verwendeten Roheisens und der zu erzeugenden Produkte (Stahl oder Schmiedeeisen) lassen sich drei Haupttypen unterscheiden, die noch weiter in zahlreiche, lokal angewendete Unterarten zerfallen:

1. die Einmalschmelzerei oder Schwalarbeit liefert durch eimaliges Niederschmelzen von mangan- und siliciumarmem Roheisen als Fertigprodukt Frischstahl.

2. Die Zweimalschmelzerei oder Wallonenfrischerei liefert durch zweimaliges Schmelzen von halbiertem oder weissem Roheisen mit niederem Siliciumgehalt schmiedbares Eisen.

---

1) Dass der Frischprozess auch bei der weiteren Bearbeitung noch fortschreitet, haben wir auf S. 149 dieses Teiles bereits gesehen.

3. Die Dreimalschmelzerei oder das deutsche Frischverfahren verwendet graues, stark siliciumhaltiges Roheisen und erfordert mindestens dreimaliges Niederschmelzen.

Wir wollen hier nur die heute noch am meisten verbreitete Methode, das sogenannte Lancashirefrischen — eine Abart des Wallonenfrischens —, bei welchem licht graues (stark halbiertes) oder weisses Roheisen zur Verwendung gelangt, besprechen.

Das während des vorausgehenden Frischens am Vorwärmherde kräftig erwärmte Roheisen wird in das Frischfeuer gebracht, dessen Boden vorher mit einer Schicht Kohllösche, dann mit Garschlacke (Endschlacke) oder Hammerschlag, hierauf mit einer Lage Kohlen bedeckt wurde. Nun wird das Roheisen noch mit einer Lage Kohlen überdeckt, das Gebläse in Thätigkeit gesetzt und auf die Kohlen nochmals Garschlacke oder Hammerschlag gebracht. Nach beendetem Schmelzen bricht man die an den „Zacken"[1]) entstandenen Ansätze von Eisen und Schlacke los und schmilzt sie nochmals vor der Form nieder. Sollten die Eisenmassen noch nicht in teigigem Zustande am Boden des Herdes liegen, so wird Garschlacke nachgetragen und mit kaltem Wind weiter geblasen.

Nun wird die teigige Masse „aufgebrochen", mit einer Brechstange bis zur Oberkante des Feuers emporgehoben und nochmals vor dem Winde niedergeschmolzen. Dies wird so lange wiederholt, als noch flüssiges Eisen ausseigert.

Bei dem nun folgenden „Luppenmachen" oder Garfrischen wird die nun stahlartige Masse zu einem einzigen Klumpen vereinigt und nochmals bei stark gepresstem Winde niedergeschmolzen, worauf der Wind abgestellt, die Luppe ausgebrochen, unter einem Hammer „gezängt" und in einige Stücke zerteilt wird, die nun behufs Schweissung in einen Schweissofen gelangen.

Von den wenigen und noch überdies nicht sehr verlässlichen Untersuchungen über den chemischen Verlauf des Herdfrischens möge die von Botischew[2]) im Eisenwerk Nischneturinski angestellte als eine der vertrauenswürdigsten mitgeteilt werden.

---

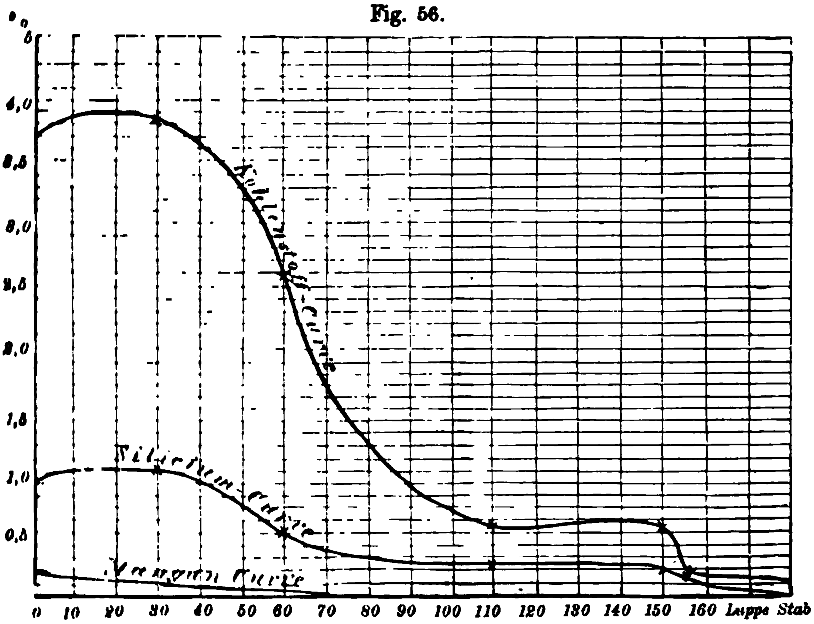
1) Den Herdwänden und den Boden.

2) Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1862, S. 228.

Bezeichnung der Probe	Graphit	Gebundener Kohlenstoff	Gesammt-Kohlenstoff	Silicium	Mangan
	%	%	%	%	%
Roheisen	3,30	0.40	3,70	0.94	0.17
nach 30 Minuten . . .	2.56	1.25	3,81	1.10	0,09
„ 60 „ . . .	1,45	1,02	2.46	0,47	0.01
„ 110 „ . . .	—	0,54	0,54	0,26	—
„ 150 „ . . .	—	0.58	0.58	0.20	—
„ 155 „ . . .	—	0,20	0,20	0,16	—
Die Luppe vor dem Zängen (160 Minuten) . .	—	0,17	0,17	0,06	—
Die Luppe nach dem Zängen	—	0,16	0,16	0,04	—
Das geschweisste und ausgeschmiedete Eisen	—	0,11	0,11	0,03	—

Fig. 56 giebt eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse. Das anfängliche Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes erklärt sich leicht daraus, dass zu Beginn des Frischens (neben Silicium)

Fig. 56.



hauptsächlich Eisen und Mangan oxydiert werden. Hingegen scheint die gleichzeitige Zunahme des Siliciumgehaltes auf einem Irrtum zu beruhen.

Zu Beginn des Frischens entstehen eisenärmere (Rohschlacken), gegen Ende aber eisenreichere Schlacken (Garschlacken). Ihre Zusammensetzung ist auf den folgenden Analysen[1]) ersichtlich:

Bestandteile	Rohschlacken			Garschlacken		
	Vom Rybnik nach Karsten	nach Rammelsberg	nach Rammelsberg	Harzer Schlacke nach Rammelsberg	Harzer Schlacke nach Rammelsberg	Luppenschlacke nach Botischew
SiO_2 . . .	28,00	30,50	31,47	17,60	14,18	3,10
FeO . . .	61,20	48,33	44,34	67,71	65,06	} $Fe = 71,62$
Fe_2O_3 . . .	2,25	4,57	7,72	6,14	14,93	
MnO . . .	6,70	7,21	9,13	5,09	4,78	0,41
MgO . . .	2,40	4,20	3,58	0,86	—	—
CaO . . .	0,90	4,82	4,02	0,89	1,28	0,23
Al_2O_3 . . .	0,20	—	—	0,47	1,23	0,73
P_2O_5 . . .	n. best.	n. best.	n. best.	2,32	0,62	n. best
S	" "	" "	" "	0,25	0,13	" "

Fünfzehntes Kapitel.

Frischprozesse, bei welchen das Frischprodukt in teigigem Zustande aus flüssigem Roheisen gewonnen wird. (Puddeln.)

Der stets steigende Preis der Holzkohlen bot die nächste Veranlassung zur Erfindung des Puddelprozesses. Henry Cort wendete im Jahre 1784 statt der Frischfeuer zuerst einen Flammofen, sowie das Rühren des Metallbades mit eisernen Stangen (das Puddeln) an. 1818 ersetzte Baldwin Rodger den saueren Herd des Cortschen Ofens durch einen eisernen, und einige Jahre später fütterte Josef Hall den letzteren mit eisenoxydreichen Materialien aus, wodurch die Leistung des Ofens auf das Dreifache stieg, Abbrand und Brennstoffverbrauch sich verringerten und unsere heutigen Puddelöfen geschaffen waren. Anfangs erzeugte man nur weiches Puddeleisen und erst 1835 wurde der erste Puddelstahl (in Kärnthen) produziert.

1) Nach Ledeburs Handbuch der Eisenhüttenkunde.

Je nachdem man auf Korn (Schweisseisen mit mindestens 0,3 % Kohlenstoff und Stahl) oder auf Sehne (Schweisseisen mit niederem Kohlenstoffgehalt) arbeiten will, verläuft der Prozess etwas verschieden. Je weniger Kohlenstoff und Mangan ein Roheisen enthält, desto schneller und billiger lässt es sich verpuddeln. Solches Roheisen bezeichnet man als garschmelzig oder rasch garend (luckiges Weisseisen). Im Gegensatze hierzu werden strahliges Weisseisen, Spiegeleisen und Graueisen (die wegen ihres hohen Kohlenstoff-, Mangan- und Siliciumgehaltes weit langsamer frischen) als rohschmelzige Eisen bezeichnet. Während es beim Puddeln auf Korn ziemlich gleichgültig ist, was für Roheisen man verwendet, zieht man beim Puddeln auf Sehne garschmelziges Roheisen vor.

Der Arbeitsgang ist in Kürze folgender:

Nach erfolgtem Anheizen des Ofens wird das Roheisen eingesetzt, bezw. vom Vorwärmherd auf den Puddelherd gebracht und das Einschmelzen begonnen. Zur Erzeugung von Feinkorneisen (mit ca. 0,3 % Kohlenstoff) oder Stahl wählt man manganreiches Weissstrahl- oder Spiegeleisen (allein, oder als Zusatz zu manganärmerem Roheisen), um die Entkohlung zu verzögern und eine dünnflüssige Schlacke zu erhalten. Silicium, das die Entkohlung zwar gleichfalls verzögert, liefert eine weniger basische Schlacke, weshalb man dort, wo man gezwungen ist, siliciumreiches Roheisen zu verarbeiten, Weisseisen zusetzt. Hingegen wird halbiertes Roheisen mit 1 % Silicium gern zum Puddeln verwendet. Für Feinkorneisen oder Stahl oder für kaltbruchfreies Schmiedeisen ist die Auswahl phosphorarmen Roheisens notwendig, da der Phosphorgehalt desselben nur bis zu einem gewissen Grade entfernt und daher der Phosphorrückhalt des Schlussproduktes um so grösser wird, je mehr Phosphor im eingesetzten Roheisen enthalten war. Andererseits erhitzt der Phosphor die Schweissbarkeit des Produktes, weshalb sogar manchmal Thomaseisen zugesetzt wird.

1. Periode: Das Einschmelzen.

Der Einsatz wird nun am Herde möglichst ausgebreitet, und entweder sogleich, oder nach erfolgtem Einschmelzen Garschlacke oder Hammerschlag zugesetzt. (Bei Graueisen, das wegen seines höheren Schmelzpunktes eine höhere Ofentemperatur erfordert,

die überdies noch durch die Oxydation des Siliciums während des Einschmelzens erheblich steigt, erfolgt der Zusatz — um eine Abkühlung des Ofens zu erzielen — erst nach dem Einschmelzen.) Die Menge des Zusatzes hängt sowohl von der Natur des Einsatzes als von dem beabsichtigten Schlussprodukte ab. Beim Verpuddeln von phosphorarmem Roheisen auf sehniges Eisen genügt oft die im Herde verbliebene Schlacke des vorigen Einsatzes; beim Verpuddeln phosphorreichen Roheisens muss jedoch diese, gleichfalls phosphorreiche Schlacke abgelassen und Schweissschlacke, Hammerschlag oder Eisenerz in erheblicher Menge (25 bis 50 % des Einsatzes) zugesetzt werden. Nach Schliessen der Einsatzthüre, Verlegen der Arbeitsöffnung mit einem Bleche und Bedecken der Schwelle mit einigen Kohlenstücken (um den Zutritt vom Luftsauerstoff zu verhindern) wartet man das beginnende Schmelzen ab, worauf man zum „Aufstechen" schreitet, d. h. die unteren, weniger heissen Teile des Eisens mittels Brechstangen an die Oberfläche bringt.

Bei siliciumreicherem Roheisen verbrennt hierbei hauptsächlich das Silicium, bei siliciumärmerem beginnt jedoch schon während des Einschmelzens die Entkohlung.

2. Periode: Die Kochperiode.

Nun beginnt das Rühren mit dem „Rührhaken", der „Kratze" oder der „Krücke", einer 2,5 bis 3 m langen Eisenstange, die man durch die Arbeitsöffnung so in den Ofen einführt, dass ihr hakenförmig abgebogenes Ende auf den Boden des Ofens reicht. Durch abwechselndes Vor- und Zurückziehen des Rührhakens wird die ganze Eisenmasse und die darauf schwimmende Schlacke von der Fuchsbrücke bis zur Feuerbrücke und wieder zurück förmlich durchpflügt. Die so bewirkte Mischung der Schlacke mit der Eisenmasse befördert die Oxydation des Kohlenstoffes und das Entweichen des entstehenden Kohlenoxydes (Kochperiode). Durch Schliessen der Essenklappe trachtet man hierbei eine Erniedrigung der Ofentemperatur zu erzielen.

Die Bildung von Kohlenoxydblasen nimmt im Verlaufe des Rührens immer zu. Das Eisen wird immer kohlenstoffärmer und daher dickflüssiger; es zeigen sich immer mehr Eisenkörner an der Oberfläche und die Arbeit des Rührens wird immer schwie-

riger, so dass man, um ein vorzeitiges Erstarren zu verhindern, die Ofentemperatur wieder erhöhen muss.

Mit dem Aufhören der Gasentwicklung ist die Kochperiode beendet, und beim Puddeln auf Stahl hat man nur mehr das Eisen so auszubreiten, dass es — um vor der Oxydation durch den Luftsauerstoff geschützt zu sein — überall mit Schlacke bedeckt ist.

3. Periode: Die Garfrischperiode oder das Umsetzen.

Beim Puddeln auf Sehne folgt nun die Garfrischperiode, bei welcher die weitere Entkohlung sowohl durch Einwirkung der Schlacke, als der Gase bewirkt wird. Hierbei werden die Eisenmassen, um eine gleichmässige Einwirkung zu erzielen, mittels Brechstangen unausgesetzt gewendet und grössere Klumpen zerteilt. Gleichzeitig (oder bei der Puddelstahlerzeugung ohne diese Operation) wird das Eisen in Klumpen von etwa 40 kg Gewicht abgeteilt und gegen die Fuchsbrücke zu geschoben (das „Umsetzen").

4. Periode: Das Luppenmachen.

Bei dem nun folgenden Luppenmachen werden diese Klumpen mittels der Brechstangen möglichst gut zusammengedrückt, zu Kugeln geformt und zur Feuerbrücke gerollt, um durch stärkere Hitze das Ausfliessen der Schlacke zu befördern. Nachdem nun durch Schliessen der Arbeitsöffnungen die Hitze der Klumpen (Luppen) noch weiter gesteigert worden, bringt man dieselben mittels eines eisernen Wagens aus dem Ofen unter den Hammer (Luppenhammer) oder die Luppenquetsche, um sie zu „zängen", d. h. die eingeschlossene Schlacke auszupressen und sie zu vierseitigen Blöcken zu formen.

Hierbei deutet leichtes Zusammenschweissen auf gleichmässig entkohltes Eisen, das Auftreten einzelner blauer Flämmchen auf ungare Stellen, Zerfallen der Luppen aber auf ganz ungares Frischen (in welchem Falle die Luppen nochmals in den Ofen gebracht werden müssen).

Die noch glühenden, gezängten Luppen werden nun im Rohschienenwalzwerk zu Rohschienen ausgewalzt.

Zur Beschleunigung der Entkohlung, noch mehr aber zur Abscheidung von Phosphor und Schwefel, wurden zahlreiche Vorschläge gemacht, von denen jene, welche als Oxydationsmittel, ferner als kräftige Schlackenbasen und als Flussmittel dienen, nicht ohne Wirkung sind. Derartige Zusätze sind Manganoxydul, Alkalien, Braunstein, Salpeter, Chloride und Fluoride. Heute werden aber diese Zuschläge nicht mehr benutzt, da sie bei phosphorarmem Roheisen überflüssig sind, phosphorreiches aber besser auf basischem Herde zu Flusseisen verarbeitet wird.

Dass zum Ersatze der menschlichen Arbeitskraft verschiedene mechanische Vorrichtungen, wie Puddelmaschinen und Drehpuddelöfen zur Anwendung kamen und kommen, möge hier nur der Vollständigkeit wegen erwähnt werden.

Die Theorie des Prozesses ist schon im vorigen Kapitel besprochen worden, und es sind daher hier nur mehr einige Beispiele über den Verlauf desselben anzuführen.

1. Darstellung von sehnigem Schweisseisen (C-arm) aus halbiertem, mässig garfrischendem Roheisen. (Nach H. Louis.)[1]

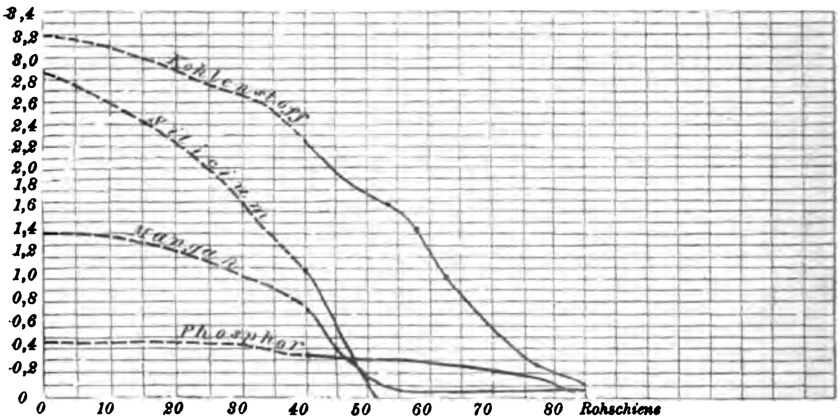
Der Herd wurde vor dem Einsetzen des Roheisens mit etwa 50 kg Hammerschlag besetzt, der Roheiseneinsatz betrug 200 kg.

Bezeichnung der Proben	Metall				Schlacke					
	C	Si	Mn	P	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	P_2O_5
Einsatz (halbiertes Eisen)	nicht untersucht				—	—	—	—	—	—
Zusatz (Hammerschlag)	—	—	—	—	14,69	1,51	15,07	63,92	3,18	1,60
Nach d. Einschmelzen (40 Min nach dem Einsatz)	2,36	1,11	0,78	0,36	24,04	0,19	18,74	51,22	4,42	1,30
Während des Kochens (48 Min. nach dem Einsatz)	1,89	0,14	n. best.	0,25	27,17	n. best.	5,28	59.56	5,17	2,12
Höhepunkt des Kochens (53 Min nach dem Einsatz)	1,75	0,00	0,09	0,26	27,77	„	4,81	59,95	5,29	2,19
Ende des Kochens, Beginn der Ausscheidung d. Eisenkörner (58 Min. nach dem Einsatz)	1,57	0,00	n. best.	0,23	27,46	„	4,19	58,41	5,45	2,22
Beginn des Umsetzens (62 Min. nach dem Einsatz)	1,10	0,00	„	0,23	25,72	„	4,20	60,61	4,65	2,07
Beginn des Luppenmachens (78 Min. nach dem Einsatz)	0,25	0,00	„	0,25	15,79	„	9,21	69,52	2,81	1,66
Rohschiene	0,16	0,00	0,09	0,09	—	—	—	—	—	—

1) Journ. Iron Steel Inst 1879 I, p. 219.

Fig. 57 giebt eine graphische Darstellung der Veränderungen, welche die Zusammensetzung des Metalles beim Puddeln erleidet.

Fig. 57.



2. Darstellung von Feinkorneisen aus silicium- und manganreichem, rohschmelzigem Roheisen. (Nach J. Kollmann.)[1]

Bezeichnung der Probe	Metall					Schlacke						
	C	Si	Mn	S	P	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	CuO	P_2O_5
Roheisen und Schlacke[2])	2,57	3,21	5,14	0,040	0,97	15,32	52,18	22,31	6,56	0,33	0,70	2,30
Nach dem Einschmelzen (43 Min.)	2,80	1,09	2,68	0,016	0,58	20,50	54,61	7,72	12,38	0,41	0,80	4,30
Beginn des Kochens (52 Min.)	2,89	0,23	2,53	0,013	0,56	23,18	52,43	6,94	12,51	0,49	0,83	4,22
Während des Kochens (55 Min.)	2,78	0,21	2,20	0,012	0,30	20,37	57,06	9,04	10,10	0,30	0,51	3,49
Beginn des Umsetzens, heft. Kochen (62 Min.)	2,63	0,22	1,31	0,012	0,25	19,95	51,68	11,45	11,69	0,27	0,50	4,26
Während des Umsetzens (91 Min.)	1,65	0,23	0,65	0,012	0,21	21,91	46,76	12,36	15,87	0,30	0,43	3,10
Beginn d. Luppenmachens (96 Min.)	1,38	0,21	0,32	0,011	0,18	19,45	48,04	13,48	14,40	0,34	0,62	4,17
Luppe (109 Min.) . . .	0,86	0,11	0,28	0,010	0,17	16,29	51,62	19,32	8,46	0,38	0,61	3,78
Rohschienen	0,63	0,09	0,15	0,009	0,12	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 58 stellt die Veränderungen des Metallbades graphisch dar,

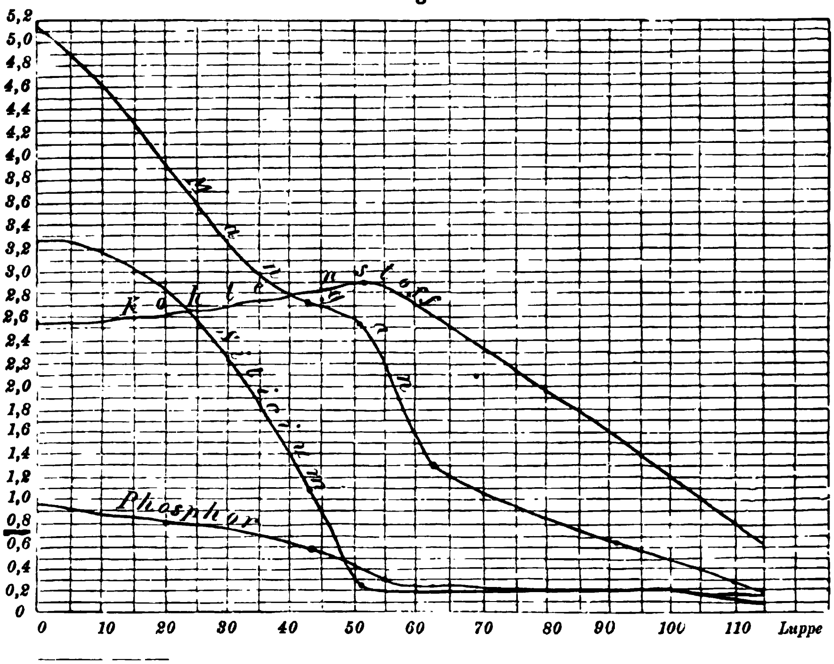
1) Zeitschr. Ver. deutscher Ing. 1874, S. 326.

2) Im Herd zurückgebliebene Schlacke; Schlackenzusatz wurde erst nach dem Einschmelzen des Roheisens gegeben.

3. Darstellung von Puddelstahl aus silicium- und manganhaltigem, mässig frischendem Roheisen (in Zorge, nach A. Schilling).[1]

Bezeichnung der Probe	Metall					Schlacke						
	C	Si	Mn	S	P	SiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	MnO	CaO + MgO
Einsatz: Roheisen	2,92	1,24	1,66	0,098	0,47	—	—	—	—	—	—	—
Einsatz: Im Ofen zurückbleibende Schlacke .	—	—	—	—	—	20,52	n. best.	6,24	59,88	2,86	n. best.	3,48
Nach dem Einschmelzen (47 Min.)	2,49	0,34	0,47	0,030	0,24	20,98	5,26	7,12	58,98	2,78	1,64	3,46
Beginn des Kochens (66 Min.)	2,36	0,16	0,47	0,027	0,17	20,51	5,25	4,09	62,03	2,82	1,64	3,64
Während des Kochens (80½ Min.)	2,26	0,11	0,47	0,012	0,17	20,12	n. best.	4,12	62,14	2,87	n. best.	3,67
Höhe der Kochperiode (98 Min.)	1,77	0,11	0,31	Spur	0,08	20,34	„	5,20	61,20	2,87	„	3,21
Umsetzen (113 Min.) .	1,33	0,11	0,31	„	0,07	20,27	„	5,20	61,20	2,91	„	4,16
Luppenmachen (122 Min.)	1,08	0,11	0,27	„	0,07	20,40	„	4,95	61,34	3,05	„	3,53
Luppe	0,94	0,11	0,27	„	0,07	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 58.

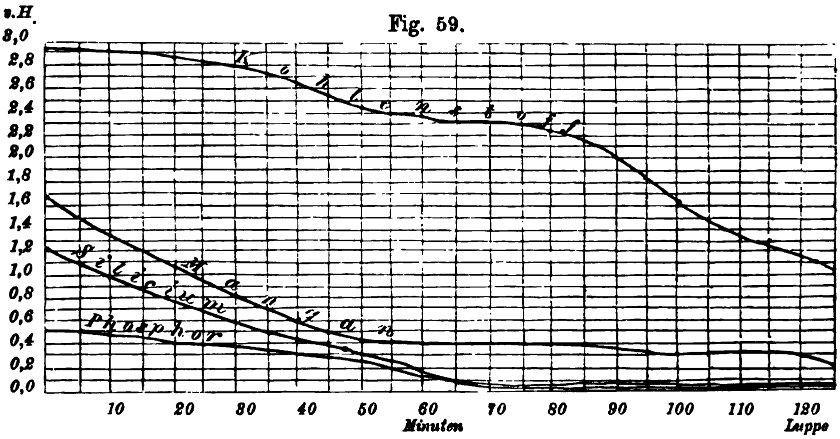


1) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1863, S. 313.

Fig. 59 giebt wieder im Diagramm die Veränderungen des Metallbades.

Vergleicht man die drei Schaubilder (Fig. 57—59), so zeigt sich der Einfluss von Silicium und Mangan deutlich. Beim niedersten *Si*- und *Mn*-Gehalte (Fig. 57) fallen diese und der *C*-Gehalt gleichzeitig und vom Beginn an; beim nächst höheren

Fig. 59.



Si- und *Mn*-Gehalte (Fig. 59) fallen diese beiden Stoffe von Anfang an, und zwar fast ganz gleichmässig, während der Kohlenstoffgehalt sich anfangs nur sehr wenig ändert. Beim höchsten *Si*- und *Mn*-Gehalte hingegen (Fig. 58) verringern sich diese beiden Stoffe zwar im Anfange sehr bedeutend, während der Kohlenstoffgehalt (infolge der Oxydation von *Si*, *Mn* und *Fe* und der hierdurch bewirkten Verringerung der Metallmasse) bis zur 5. Minute sogar nicht unerheblich steigt.

Vergleicht man die relativen Abnahmen von *Si* und *Mn* in diesen drei Diagrammen, so zeigt sich, dass um so mehr *Mn* oxydiert wird, je mehr *Si* im Einsatze vorhanden war. Es ist dies offenbar eine Massenwirkung: Je mehr Mangan gegenüber dem Eisen im Roheisen vorhanden ist, desto mehr wird ersteres Metall oxydiert und verschlackt, und umgekehrt.

L. Cubillo[1]) untersuchte, ob der Sauerstoff, der zur Durchführung des Puddelprozesses erforderlich ist, aus der eisenoxydreichen Ausfütterung des Ofens stammt oder mit den Verbrennungs-

1) Iron and Steel Trades Journ. 1900, 1. Dezember, S. 515; 15. Dezember S. 548; Journ. Iron Steel Inst. 1901, I, S. 452; Jahrb. f. d. Eisenhüttenw., I, S. 260.

produkten zugeführt wird; bezw. in welchem Verhältnisse beide Sauerstoffquellen daran beteiligt sind. Die Schlacke dient, wie dies bereits von Gruner gezeigt wurde, hauptsächlich als Sauerstoffüberträger.

Die Versuche wurden in einem einfachen Puddelofen mit Boëtiusfeuerung und einem kleinen Vorherd zum Vorwärmen des Roheisens durchgeführt. Der Einsatz bestand aus 220 kg Roheisen von La Felguera in Spanien. Die Auskleidung des Ofens bestand aus 189 kg Erz. Gewonnen wurden 184 kg Luppen und 189 kg Schlacke, und zwar 164 kg Ofenschlacke, 23 kg Hammerschlag und 1,5 kg Walzensinter. 25 Minuten nach dem Einsetzen war das Eisen geschmolzen, 14 Minuten später begann das Rühren, nach weiteren 28 Minuten das Luppenmachen, 8 Minuten später, also 75 Minuten nach dem Einsetzen wurde die erste Luppe aus dem Ofen genommen.

Das verwendete Eisenerz und die Schlacken ergaben bei der Analyse:

Bestandteile	Erz	Puddel-schlacke	Hammer-schlag	Walzsinter
SiO_2	11,45	13,75	16,98	8,13
FeO	—	59,54	56,57	62,36
Fe_2O_3 . . .	75,98	16,92	15,00	23,14
Al_2O_3 . . .	2,89	—	1,74	0,89
CaO	1,85	4,10	4,65	2,18
MgO	0,56	1,83	1,91	1,25
S	0,027	0,091	0,148	0,097
P_2O_5	0,022	0,68	0,904	0,352
MnO	1,03	1,16	2,04	1,26
Fe	—	58,16	54,50	64,70
P	—	0,297	0,375	0,153

Roheisen und Luppen enthielten an fremden Beimengungen:

Bestandteile	Roheisen	Luppen
Kohlenstoff .	2,85 %	0,240 %
Mangan . .	0,54 „	0,005 „
Silicium . .	2,72 „	0,015 „
Phosphor . .	0,44 „	0,015 „
Schwefel . .	0,16 „	0,008 „

Die Gewichtsverhältnisse betrugen:

Bestandteile	Gewicht in Kilogramm		
	Roheisen	Luppen	Verlust durch Oxydation
Kohlenstoff .	6,270	0,444	5,826
Mangan . .	1,188	0,009	1,179
Silicium . .	5,984	0,028	5,958
Phosphor .	0,968	0,028	0,940
Schwefel. .	0,352	0,015	0,337
Summe	14,762	0,524	14,240

Das Gewicht des verbrauchten Sauerstoffes berechnet sich zu 61,728 kg, davon stammen 57,94 kg aus der Auskleidung des Ofens, während die restlichen 3,788 kg von den Gasen herrühren. Diese spielen also beim Puddelprozesse nur insofern eine Rolle, als sie die zur Durchführung des Prozesses nötige Hitze liefern.

Schon 2 Minuten nach beendigtem Schmelzen ist der grösste Teil des Siliciums und Mangans, sowie der Schwefel und Phosphor abgeschieden; der Rest aber verschwindet nur langsam. Der Kohlenstoffgehalt aber hat etwas zugenommen, was Cubillo dadurch erklären will, dass von den Gasen mitgerissene Kohlenteilchen eine Art Cementation des Eisens in der neutralen oder reduzierenden Atmosphäre des Ofens verursacht hätten. Die Kohlenstoffabscheidung begann[1]) erst dann, nachdem die übrigen fremden Bestandteile des Eisens oxydiert waren und ging erst beim Luppenmachen rascher vor sich, weil hier das Eisen der Einwirkung der oxydierenden Agentien eine grössere Oberfläche darbietet.

Sechzehntes Kapitel.

Frischprozesse bei hohen Temperaturen, bei welchen aus flüssigem Roheisen ein flüssiges Endprodukt erhalten wird. Allgemeines.

Alle hierher gehörigen Prozesse verlaufen bei so hoher Temperatur, dass sich nicht allein das zu verfrischende Roheisen im flüssigen Zustande befindet, sondern auch ein flüssiges Endprodukt resultiert.

1) Zufolge des hohen Siliciumgehaltes.

Die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Bestandteile des Roheisens oxydiert werden, hängt teils von ihrer relativen Menge, in ganz hervorragendem Grade aber von der Temperatur ab, bei welcher sich der Frischprozess vollzieht.

Wie schon erwähnt, dient bei den hierher gehörigen Prozessen entweder der Luftsauerstoff oder aber Erz als Oxydationsmittel; aber selbst dort, wo ohne Erzzuschlag gearbeitet wird und wo — wie beim Bessemerprozesse — die oxydierende Wirkung der Luft eine ganz auffällige ist, entstehen doch auch Oxyde, bezw. Schlacken, welche als Sauerstoffüberträger eine nicht unwichtige Rolle spielen.

Je nachdem ob der Frischprozess in einem Flammofen durchgeführt wird, wobei das Metallbad einerseits durch die darüber schlagende Flamme erhitzt, andererseits aber der oxydierenden Wirkung dieser Flamme ausgesetzt wird, oder ob die Oxydation unmittelbar durch einen Luftstrom bewirkt wird, den man durch das flüssige Metallbad bläst, unterscheidet man zwei verschiedene Gruppen dieser Prozesse:

1. das Windfrischen oder die Bessemerprozesse, bei welchen die Oxydation durch einen das Roheisen passierenden Windstrom bewirkt wird, und

2. den Siemens-Martin-Prozess (gewöhnlich kurz Martin-Prozess genannt), der in einem Regenerativ-Flammofen (Siemens-Ofen) durchgeführt wird.

Ein zweites Einteilungsprinzip ergiebt sich aus der Natur des angewendeten Roheisens. Ist dasselbe siliciumreich (graues Roheisen), so wird natürlich beim Frischen eine beträchtliche Menge Kieselsäure, bezw. eine sauere Schlacke gebildet werden, und man wird, um das Futter des Frischapparates möglichst vor Zerstörung durch diese zu schützen, ein kieselsäurereiches oder — wie man sich ausdrückt — ein saueres Futter wählen müssen. Dem entsprechend bezeichnet man die in dieser Weise durchgeführten Frischprozesse als sauere.

Ist hingegen das Roheisen siliciumarm (weisses Roheisen), so ist es von diesem Gesichtspunkte aus gleichgültig, ob man Frischapparate mit sauerer oder mit basischer Zustellung wählt. Hier tritt zunächst ein zweiter Umstand entscheidend ein. Enthält das Roheisen nämlich so grosse Phosphormengen, dass sie die Qualität des Endproduktes beeinträchtigen würden, so

muss man natürlich trachten, den Phosphor aus dem Metalle zu entfernen, d. h. ihn zu oxydieren und als Phosphorsäure in die Schlacke zu bringen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die entstehende Frischschlacke wenig Kieselsäure enthält, also basisch ist. Basische Schlacke würde aber das sauere Ofenfutter angreifen, und man ist daher genötigt, in diesem Falle basisches Ofenfutter anzuwenden. Dies führt zum sogenannten basischen Frischprozesse.

Wo der Phosphorgehalt des Roheisens so klein ist, dass er nicht schädlich auf die Qualität des Endproduktes einwirkt, könnte man mithin den saueren Prozess wählen, und dies hat man früher beim Martinprozesse auch thatsächlich allgemein gethan. Da aber der Frischprozess im basischen Ofen rascher verläuft als in dem mit sauerer Zustellung, wird der basische Martinprozess heute auch häufig für phosphorarme weisse Roheisensorten verwendet.

Damit sind aber noch nicht alle Umstände erschöpft, welche bei der Wahl des Prozesses und des verwendeten Roheisens massgebend sind.

Der Martinprozess wird, wie schon erwähnt, in einem Regenerativ-Flammofen durchgeführt, der durch Verbrennen von vorgewärmtem Generatorgas mit vorgewärmter Luft geheizt wird. Hier hat es also gar keine Schwierigkeit, die Temperatur des Ofens so heiss zu halten, dass nicht nur das eingesetzte Roheisen, sondern auch das Frischprodukt (Flusseisen oder Flussstahl) in geschmolzenem Zustande erhalten wird. Ganz anders verhält sich aber die Sache bei den Bessemerprozessen, wo die Oxydation mittels eines hoch gepressten, kalten Luftstromes bewerkstelligt wird, den das flüssige Metall in der Richtung von unten nach oben durchströmt. Hierdurch würde das Metallbad eine Abkühlung erfahren, die bei längerer Dauer des Prozesses so weit gehen könnte, dass das Metallbad erstarrt. Eine Heizung des Frischapparates (Konverter) durch eine Feuerung ist ausgeschlossen und auch die Zufuhr von heissem Winde, die man zwar versuchte, hat sich nicht bewährt, und konnte sich auch nicht bewähren, weil ja eine Wärmeübertragung vom Winde auf das Metall nur dann erfolgen könnte, wenn ersterer heisser als letzteres wäre. Da aber der Schmelzpunkt des Roheisens bezw. des Flussstahles oder Flusseisens zwischen etwa 1100° und 1600° C. liegt, ist wohl eine derartige Winderhitzung ausgeschlossen. Frei-

lich würde hierdurch die Verbrennungstemperatur der Roheisenbestandteile wachsen und umgekehrt die Wärmeübertragung vom Metall auf die entweichenden Gase verringert werden. Dieser Nutzen ist jedoch nicht gross genug, um die durch die Winderhitzung bedingte Verteuerung des Prozesses aufzuwiegen.

Unter diesen Umständen muss man trachten, die zur Durchführung des Prozesses nötige Wärme im Metallbad selbst zu produzieren. Freilich könnte man annehmen, dass die Verbrennung des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffes hinreichen würde, diese erforderliche Wärmemenge zu liefern. Dies ist aber nicht der Fall, weil die hierbei entstehenden Verbrennungsprodukte gasförmig sind und somit den grössten Teil der produzierten Wärme dem Metallbade wieder entführen.

Man musste daher als sozusagen „inneres Brennmaterial“ Stoffe wählen, deren Verbrennungsprodukte im Konverter zurückbleiben. Als solcher erwies sich für den saueren Bessemerprozess das Silicium. — 1 kg Silicium entwickelt bei seiner Verbrennung zu SiO_2 7830 Calorien, während, um 1 kg Stahl zu schmelzen, etwa 350 Calorien erforderlich sind.

Ein Siliciumgehalt des Roheisens von 4 % würde also schon allein hinreichen, um das Metall zu schmelzen. Da nun das geschmolzene Roheisen selbst schon pro Kilogramm 260 bis 340 Calorien mitbringt, und auch die anderen Oxydationsprozesse noch Wärme liefern, wird man mit einem erheblich niederen Siliciumgehalte sein Auslangen finden. Aber selbst bei einem Siliciumgehalte von 1 %, ja sogar von 0,8 % (wie in Schweden) lässt sich der sauere Bessemerprozess noch durchführen, wenn man das Roheisen vor dem Chargieren in den Konvertern kräftig überhitzt.

Beim basischen Bessemerprozesse (Thomasprozess) kann man aber, wie schon erwähnt, kein siliciumreiches Roheisen verwenden, weil hierdurch einerseits das Zustellungsmaterial angegriffen, andererseits aber eine sauere Schlacke gebildet würde, welche den Hauptzweck des Thomasverfahrens, die Entfernung des Phosphors, vereiteln würde. Hier musste man somit zu einem anderen „inneren Brennmateriale“ greifen, als welches sich der Phosphor bewährt hat. 1 kg Phosphor giebt bei seiner Verbrennung zu P_2O_5 5760 Cal. Wenn also das ganze Metall nur durch die Verbrennung des Phosphors geschmolzen werden sollte, so müsste dasselbe etwa $5^1/_2$ % Phosphor enthalten; doch

kommt man auch hier aus den nämlichen Gründen wie früher mit weit weniger aus. Thatsächlich enthält das Thomasroheisen durchschnittlich 2 bis 2,5 % Phosphor, und selbst phosphorärmeres Material kann noch anstandslos verblasen werden.

Wir kommen somit zur nachstehenden Übersicht der hierher gehörigen Prozesse:

Prozess		Roheisen
Bessemer-Prozess	sauer	siliciumreich (grau); kleiner Phosphorgehalt
	basisch	siliciumarm (weiss); hoher Phosphorgehalt
Martin-Prozess	sauer	beliebig (weiss oder grau); kleiner Phosphorgehalt
	basisch	meist weiss; Phosphorgehalt beliebig (aber nie so hoch wie beim basischen Bessemerprozess.

Es dürfte nicht uninteressant sein, hier eine annähernde Berechnung der Wärmeverhältnisse beim Bessemerprozesse mitzuteilen, die A. Ledebur[1]) durchgeführt hat. Er sagt hierüber folgendes: „Zur Verbrennung dient atmosphärische Luft; jeder Gewichtsteil Sauerstoff, welcher die Verbrennung bewirkt, führt demnach 3,35 Gewichtsteile Stickstoff als Ballast mit. Dieser Stickstoff sowohl als die entstehenden Verbrennungserzeugnisse (Kieselsäure, Manganoxydul, Kohlenoxyd, Phosphorsäure) müssen auf die Temperatur des Eisenbades erwärmt werden und gebrauchen hierzu einen bestimmten Teil der entwickelten Wärme, welche sich ergiebt aus ihrem Eigengewichte mal ihrer spezifischen Wärme mal der Temperatur des Eisens; der noch übrig bleibende Rest der entwickelten Wärme kommt dem flüssigen Eisen zugute und erhöht dessen Temperatur um $\frac{W}{s}$ Grade, in welcher Formel W die an die Gewichtseinheit Eisen abgegebene Wärme, s die spezifische Wärme des flüssigen Eisens bedeutet. Ist Schlacke zugegen, so nimmt auch diese Wärme auf, und die Temperatursteigerung fällt entsprechend geringer aus; in folgendem, wo es sich mehr um einen Vergleich des Verhaltens der verschiedenen Körper, als um eine genauere Berechnung der wirklich stattfindenden Temperatursteigerungen handelt, ist die von der Schlacke aufgenommene Wärme jedoch unberücksichtigt geblieben. Nicht ganz zuverlässig

1) Handb. d. Eisenhüttenkunde, 4. Aufl., 3. Teil, S. 965.

sind auch die angenommenen Ziffern der spezifischen Wärme, welche in Ermangelung genauer Versuchsergebnisse durch Rechnung gefunden werden mussten."[1])

„Temperatursteigerung durch Verbrennung des Eisens. 1 kg Eisen, zu *FeO* verbrennend, liefert 1350 Wärmeeinheiten. Hierzu kommt die Wärme, welche das auf die Temperatur t zuvor erhitzte Eisen schon besass. Spezifische Wärme des Eisens zwischen 0 bis $t^0 = 0{,}20$; also gesamter Wärmegewinn $= 1350 + 0{,}20\,t$."

„Die Verbrennungserzeugnisse sind 1,28 kg Eisenoxydul mit der spezifischen Wärme 0,20 und 0,96 kg Stickstoff mit der spezifischen Wärme 0,29. Beide müssen auf die Temperatur t erhitzt werden. Demnach reiner Wärmegewinn durch Verbrennung von 1 kg Eisen:

$$1350 + 0{,}20\,t - (1{,}28 \,.\, 0{,}20\,t + 0{,}96 \,.\, 0{,}29\,t) = 1350 - 0{,}334\,t."$$

„War $t = 1500^0$ C., so ist der dem flüssigen Metalle zu Gute kommende Wärmegewinn $W = 849$ Wärmeeinheiten, und wenn die spezifische Wärme des Metalles bei $1500^0 = 0{,}30$ angenommen wird, ist die durch 1 % verbrennendes Eisen hervorgerufene Temperatursteigerung $\frac{8{,}49}{0{,}3} = 28$ Grad. Sie ist somit nicht erheblich."

„Temperatursteigerung durch Verbrennung des Mangans. 1 kg Mangan entwickelt 1730 Wärmeeinheiten und liefert dabei 1,29 kg Manganoxydul mit der spezifischen Wärme 0,20, während 0,96 kg Stickstoff mit erhitzt werden müssen (spezifische Wärme 0,29). Bei einer mittleren spezifischen Wärme des Mangans $= 0{,}20$ ergiebt die Rechnung eine Temperatursteigerung durch die Verbrennung von 1 % Mangan = 46 Grad."

„Temperatursteigerung durch Verbrennung des Kohlenstoffes. Bei regelrechtem Verlaufe kann innerhalb des

---

1) Die Ziffern der spezifischen Wärme der Gase sind aus einem in Th. Beckert, Leitfaden für Eisenhüttenkunde, 2. Aufl. auf Seite 172 enthaltenen Tabelle entnommen; die Ziffern der spezifischen Wärme des Eisens zwischen 0 und t^0 nach der Formel $c = c_0 + at$ bei t^0 nach der Formel $c = c_0 + 2at$ berechnet, worin $a = 0{,}1053$ angenommen wurde (Wüllner, die Lehre von der Wärme, 5. Aufl. Seite 581). Die Änderung, welche die spezifische Wärme des Eisens beim Schmelzen erleidet, musste freilich hierbei unberücksichtigt bleiben. Die spezifische Wärme der übrigen Körper in hoher Temperatur musste nach Massgabe der für niedrige Temperaturen ermittelten Werte geschätzt werden.

flüssigen, durch Kohlendioxyd in hoher Temperatur leicht oxydierbaren Metalles nur Kohlenoxyd *CO* entstehen. Enthalten die entweichenden Gase auch Kohlendioxyd, so findet man daneben fast regelmässig freien Sauerstoff; ein Teil des Windes war unverzehrt durch das Metall hindurch gegangen und hatte hierbei noch Wärme mitgenommen. Der Fall kann demnach hier unberücksichtigt bleiben."

„1 kg Kohle entwickelt 2470 Wärmeeinheiten; die Verbrennungserzeugnisse sind 2,33 kg Kohlenoxyd mit der spezifischen Wärme 0,29 und 4,47 kg Stickstoff mit derselben spezifischen Wärme 0,29. Die mittlere spezifische Wärme des im geschmolzenen Eisen enthaltenen Kohlenstoffes ist nicht bekannt; da als spezifische Wärme des freien Kohlenstoffes bei 600° C. 0,38 bis 0,45 angegeben wird,[1]) darf man als mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 1500° ebenfalls 0,45 annehmen. Die Rechnung ergiebt alsdann eine Temperatursteigerung durch Verbrennung von 1 % Kohlenstoff = 6 Grad. Je höher die Temperatur des flüssigen Metalles bereits war, desto unbedeutender fällt der Rechnung gemäss die fernere Steigerung aus; es tritt bald ein Zeitpunkt ein, wo die Verbrennungserzeugnisse mehr Wärme gebrauchen, um auf die Temperatur des Bades erhitzt zu werden, als die Verbrennung liefert; die Temperatur des Bades muss also in diesem Falle bei Verbrennung des Kohlenstoffes abnehmen. Im Betrieb hat man längst beobachtet, dass der Kohlenstoffgehalt des Roheisens ohne Belang für die entwickelte Temperatur ist."

„Temperatursteigerung durch Verbrennung des Siliciums. 1 kg Silicium entwickelt bei der Verbrennung zu 2,14 kg Kieselsäure (Kieselsäureanhydrid) 7830 Wärmeeinheiten, wobei durch den erforderlichen Sauerstoff 3,82 kg Stickstoff mitgeführt werden. Nimmt man als mittlere spezifische Wärme des Siliciums 0,20, der Kieselsäure 0,25 an, so ist $W = 7830 + 0{,}20\, t - (2{,}14 \cdot 0{,}25 + 3{,}82 \cdot 0{,}29)\, t = 7830 - 1{,}44\, t$. Bei 1500° C. ist mithin $W = 5670$ Wärmeeinheiten und die durch 1 % verbrennendes Silicium hervorgerufene Temperatursteigerung 190° C. Auch wenn die Ziffern für die spezifische Wärme von der Wirklichkeit abweichen sollten, ergiebt sich doch aus der Berechnung, dass, wie die Erfahrungen des Betriebes bestätigt haben, schon

1) A. Wüllner, a. a. O. Seite 585.

ziemlich kleine Mengen Silicium ausreichend sind, durch ihre Verbrennung wesentliche Temperatursteigerungen des Eisenbades hervorzubringen. Silicium bildet den eigentlichen Brennstoff des saueren Bessemerverfahrens."

„Temperatursteigerung durch Verbrennung des Phosphors. Für den Verlauf des Thomasverfahrens ist das Verhalten des Phosphors wichtig. 1 kg Phosphor entwickelt bei seiner Verbrennung zu 2,29 kg Phosphorsäureanhydrid 5900 Wärmeeinheiten, wobei 4,00 Gewichtsprozent Stickstoff mit erhitzt werden. Die mittlere spezifische Wärme des Phosphors kann $= 0{,}18$, diejenige der Phosphorsäure $= 0{,}25$ angenommen werden. Es ist demnach $W = 5900 + 0{,}18\,t - (2{,}29 \,.\, 0{,}25 + 4{,}00 \,.\, 0{,}29)\,t = 5900 - 1{,}55\,t$. Bei einer Temperatur des Eisens von 1500° ergiebt sich $W = 3575$ Wärmeeinheiten und die durch 1 % Phosphor hervorgerufene Temperatursteigerung = 120° C. 5 Teile Phosphor rufen demnach eine ungefähr gleiche Temperatursteigerung hervor, wie 3 Teile Silicium; Phosphor ist der wichtigste Brennstoff beim basischen Verfahren.[1]) Dieser Umstand ist in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung. Die Darstellung eines siliciumreichen Roheisens ist wegen des höheren Verbrauches an Brennstoff und der geringeren Erzeugungsfähigkeit des Hochofens kostspieliger, als die Darstellung weissen phosphorreichen Roheisens mit geringem Siliciumgehalte. Der Siliciumgehalt ist zur Erzeugung der erforderlichen Temperatur beim basischen Verfahren entbehrlich, sofern das Roheisen ausreichend phosphorreich ist."

Vorstehende Berechnungen, bei welchen neben dem schon früher Erwähnten auch die Änderung der Verbrennungswärme mit der Temperatur und die Bildungswärme der Schlackensalze nicht berücksichtigt wurde, ist wohl nur eine ganz approximative, giebt aber unzweifelhaft eine klare Vorstellung über die verschiedenen thermischen Wirkungen bei der Oxydation gleicher Mengen von Eisen, Mangan, Kohlenstoff, Silicium und Phosphor. Aus denselben geht aber auch hervor, dass die Temperatur des Metallbades von der Anfangstemperatur des Prozesses, d. i. von der Temperatur des chargierten Roheisens abhängig sein wird.

---

1) Auf diese Rolle des Phosphors machte, bald nach Erfindung des basischen Verfahrens, Professor v. Ehrenwerth aufmerksam. Vergleiche dessen „Abhandlungen über den Thomasprozess".

Andererseits hängt aber die Temperatur des Metallbades in jedem Augenblicke des Frischprozesses nicht allein von den in den Frischapparat eingeführten und durch Oxydation produzierten, sowie von den durch die entweichenden Gase aus dem Apparate entführten Wärmemengen, sondern auch von den Wärmeverlusten durch Leitung und Strahlung ab. Diese werden aber um so grösser:

1. Je höher die Temperatur des Apparates ist,
2. je kleinere Metallmengen verarbeitet werden, und
3. je länger der Frischprozess dauert.

Der Vollständigkeit wegen muss hier noch erwähnt werden, dass man den Frischprozess entweder nur so weit gehen lässt, bis Metall von den gewünschten Eigenschaften gewonnen ist, oder aber, dass man bis nahe zur vollständigen Entkohlung geht, in welchem Falle natürlich nach beendetem Frischen die erforderliche Menge Kohlenstoff wieder zugeführt werden muss (Rückkohlung). In beiden Fällen liegt die Gefahr nahe, dass das flüssige Endprodukt Metalloxyde (FeO, MnO) gelöst enthalten könne, die seine Qualität wesentlich vermindern (Kürze, Rotbruch); man wird dann Desoxydationsmittel zusetzen müssen.

Siebzehntes Kapitel.

Der sauere Bessemerprozess.

Das im Jahre 1855 patentierte, von Sir Henry Bessemer erfundene Verfahren bedingt, wie schon erwähnt, eine Ausfütterung des Konverters mit kieselsäurereichem Material. Um die beabsichtigte Oxydation des Kohlenstoffes zu ermöglichen, ist eine hohe Temperatur erforderlich, welche nur zum Teil durch die Temperatur des in den Konverter gebrachten flüssigen Roheisens, zum anderen Teile aber durch die Oxydation der Roheisenbestandteile (beim saueren Prozesse namentlich des Siliciums) erreicht wird. Natürlich verläuft der Prozess (wegen der verringerten Wärmeverluste) um so günstiger, je grösser die Roheisenmenge ist, die auf einmal zur Verarbeitung kommt. Ebenso wirkt auch auf die Erhöhung der Temperatur des Metallbades

eine Beschleunigung des Prozesses durch Anwendung kräftigerer Gebläsemaschinen. Unter dem Einflusse dieser Umstände schwankt die Zeitdauer einer Bessemercharge etwa zwischen 8 und 40 Minuten.

Unter der Einwirkung des kieselsäurereichen Futters und des Siliciumgehaltes des verblasenen Roheisens wird auch Eisen und namentlich Mangan oxydiert und verschlackt. Der Phosphorgehalt erfährt hier keine Verminderung, eher eine Erhöhung, infolge der Verringerung der Gesamtmasse. A. Tamm berichtet[1]) in dieser Hinsicht über einen interessanten, in Vestanfors im gleichen Jahre ausgeführten Versuch. 1850 kg Roheisen wurden in den Konverter gebracht und das Blasen so lange fortgesetzt, bis nurmehr 600 kg Metall übrig blieben. Inzwischen wurden zwei Proben genommen: A_1 nach Verkürzung der Flamme und beginnendem Auswerfen, A_2 zwei Stunden später. A_3 ist das Endprodukt.

Bestandteile	Roheisen %	Bessemerstahl		
		A_1 %	A_2 %	A_3 %
Kohlenstoff . . .	4,05	0,03	0,025	0,02
Silicium	1,125	0,025	0,040	0,014
Phosphor	0,024	0,029	0,046	0,066
Schwefel	Spur	Spur	Spur	Spur
Mangan	4,40	0,10	0,04	0,03

1850 kg Roheisen enthalten somit $\frac{1850 \times 0{,}024}{100} = 0{,}444$ kg Phosphor, während das Endprodukt $\frac{600 \times 0{,}066}{100} = 0{,}396$ kg Phosphor enthält, also so gut wie keine Abnahme bemerkbar ist.

Auf den chemischen Verlauf des Prozesses ist — wie schon erwähnt — die Temperatur des Metallbades von grösstem Einflusse. Mit der Temperatur wächst die Oxydationsfähigkeit des Kohlenstoffes gegenüber jener des Siliciums, Mangans und Phosphors.[2]) Bei genügend hoher Temperatur kann somit der Kohlenstoff schon ganz vollständig abgeschieden sein, trotzdem noch beträchtliche Mengen von Silicium und Mangan zugegen sind, während bei niedrigerer Temperatur erst diese Stoffe oxydiert werden, bevor der Kohlenstoff verbrennt. Der Schwefelgehalt des Eisens kann sowohl durch Verbrennung, als durch Übergang in die Schlacke

1) Jernkont. Annalen 1886, p. 129.

2) Siehe die früheren Betrachtungen über die freie Bildungsenergie.

eine Verminderung erfahren. In ersterer Beziehung konnte Niedt[1]) in den Gasen der Thomasbirnen SO_2 nachweisen.

Der Arbeitsgang ist kurz folgender:

Das zu verblasende Roheisen wird entweder unmittelbar einem Hochofen[2]) oder einem Mischer[3]) entnommen oder endlich im Cupolofen umgeschmolzen. Für den saueren Bessemerprozess benutzt man Roheisen mit nicht unter 0,6 % (gewöhnlich aber 1—2 % oder mehr) Silicium und 0,5—2 % Mangan (selten mehr). Ein hoher Mangangehalt wirkt auf das Birnenfutter zerstörend ein.

Nachdem die Birne durch eingebrachte glühende Koke unter Anwendung eines schwachen Windstroms zur Rotglut erhitzt und der Rest von Koke und Asche durch Umkippen der Birne entfernt worden, legt man den Konverter auf den Rücken, bringt eine mit feuerfester Masse gefütterte Rinne in seine Mündung, und lässt durch dieselbe das flüssige Roheisen einfliessen. Nach Entfernung der Rinne wird das Gebläse angelassen und die Birne aufgestellt.

Beim saueren Bessemerprozesse lassen sich folgende Perioden des Blasens unterscheiden:

1. Feinperiode:

(Bei niederer Anfangstemperatur). Die entweichenden Gase sind wenig leuchtend (nur vom glühenden Konverterinneren aus rot erleuchtet); es verbrennt hauptsächlich Silicium; der Graphit wird gelöst.

Bald (oder bei hoher Anfangstemperatur sofort) tritt eine orangefarben leuchtende Flamme auf, an welcher sich einzelne blaue Streifen und ein weisser Saum erkennen lassen. Die anfangs wenig leuchtende Flamme nimmt rasch an Leuchtkraft zu; Funken verbrennenden Eisens und glühender Schlacke mischen sich ihr bei. Hierdurch ist die Beendigung der Oxydation des Siliciums und somit der Feinperiode charakterisiert.

2. Kochperiode:

Die Flamme ist sehr hell, fast weiss, stark leuchtend; sie tritt stossweisse aus und flackert stark; auch reisst sie ganze

---

1) Zeitschr. d. oberschl. berg- u. hüttenm. Vereins 1885, S. 392.

2) Billiger, aber wegen der Schwankungen des Hochofenbetriebes schwieriger.

3) Im Prinzipe ein sehr grosser Martinofen, in welchem das Eisen, wie es vom Hochofen kommt, gesammelt wird. Hierdurch wird eine gleichförmigere Zusammensetzung des Roheisens erzielt, und überdies sein Schwefelgehalt verringert.

Garben von Eisen mit sich. Das in dieser Periode (Rohfrisch-, Koch- oder Eruptionsperiode) sich massenhaft bildende Eisenoxydul reagiert energisch auf den Kohlenstoff des Eisens; es bildet sich viel Kohlenoxyd, welches das Metall zum starken Aufschäumen bringt, was von Getöse im Konverter begleitet ist.

Will man Stahl direkt ohne Rückkohlung darstellen, so ist der Prozess in dieser Periode beendet.

3. Endperiode:

Die stark leuchtende Flamme wird ruhiger, durchsichtiger, und verliert an Helligkeit; das Getöse nimmt ab, die Flamme verschwindet (Ende der Entkohlung), worauf der Konverter umgekippt und der Windstrom gehemmt wird.

Vom Beginne der Rohfrischperiode an bis zum Schlusse ist die Flamme meistens von Rauchentwickelung begleitet, die bei manganreichem Roheisen sehr stark werden kann.

Hin und wieder hat man sich früher zur Beurteilung des Verlaufes des Prozesses eines Spektralapparates bedient, doch ist man hiervon wohl überall wieder abgekommen.

Das direkte Blasen auf die gewünschte Härtenummer kommt nur selten vor, da man auf diese Weise metalloxydreiche Produkte erhält. Man bläst daher gewöhnlich etwas weicher und setzt als Desoxydationsmittel etwas Ferromangan (oder ähnliches) zu.

Will man jedoch kohlenstoffärmeres Eisen erzeugen oder hat man siliciumreiches Roheisen und will ein siliciumarmes Endprodukt gewinnen, so bläst man so lange, bis die Flamme fast oder ganz erloschen ist, und giebt nun sowohl zur Desoxydation als zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes (Rückkohlung) einen Zusatz von Ferromangan oder Spiegeleisen (manchmal auch von grauem Roheisen). Will man jedoch ein manganarmes Endprodukt erhalten, so giebt man (nur zur Desoxydation) wenig Ferromangan und erzielt die Rückkohlung mit schwefelarmem Koks oder Graphit (Darby-Verfahren).

Zur Beurteilung des Prozesses sowohl als des Endproduktes benutzt man

a) die Spiessprobe, wobei eine Eisenstange in die geschmolzene Schlacke getaucht wird (Beurteilung nach der Zähigkeit und Farbe der Schlacke) und

b) die Schöpfprobe (Beurteilung des Metalles nach der Schmiedeprobe).

Schliesslich wird der Konverter durch Umkippen in eine Gusspfanne entleert und aus dieser in Coquillen gegossen.

Je nach dem Siliciumgehalte des Roheisens und der Anfangstemperatur lassen sich drei Abarten des Prozesses unterscheiden.

I. Hoher Siliciumgehalt (2—3 %) und niedere Anfangstemperatur (englischer Prozess).

Anfangs verbrennt nur Silicium; erst wenn die Temperatur eine gewisse Höhe erreicht hat (wozu ein grosser Teil des Siliciums und Mangans verbrennen musste), nimmt auch der Kohlenstoffgehalt ab. Nach dem Spiegeleisenzusatz nimmt der Siliciumgehalt durch Rückreduktion aus der Schlacke wieder zu.

II. Mittlerer Siliciumgehalt (1,3—2 %) und hohe Anfangstemperatur. Bei genügend hoher Anfangstemperatur verbrennt Kohlenstoff, Silicium und Mangan gleichzeitig, und zwar vom Beginne des Blasens an, doch führt die Entkohlung weiter, als die Abnahme des Silicium- und Mangangehaltes.

III. Niederer Siliciumgehalt (0,6—1,3 %) und hohe Anfangstemperatur. Der Verlauf ist rasch. Die Oxydation von Kohlenstoff, Silicium und Mangan beginnt gleich anfangs; letztere beiden Elemente verschwinden fast ganz; bei hoher Temperatur des Roheisens und der Birne, grossem Einsatze und raschem Blasen gelingt auch die Entfernung des Kohlenstoffes fast vollständig.

Folgende Beispiele werden diese verschiedenen Arten des Prozesses am besten charakterisieren.

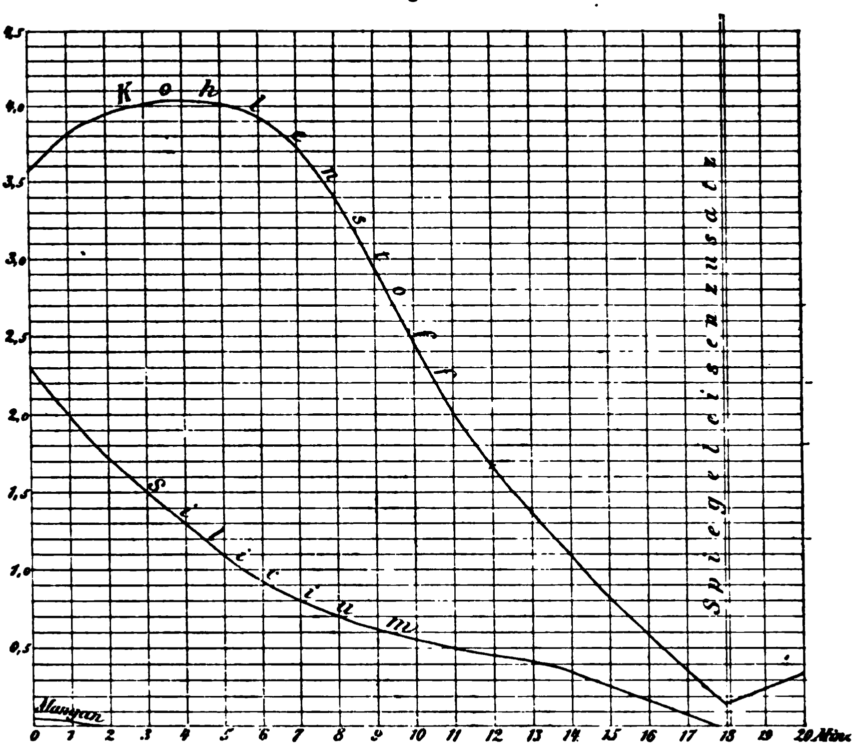
a) Hoher Silicium- und niederer Mangangehalt. Niedere Anfangstemperatur (nach E. Barker.[1])

Bestandteile	Roheisen	Nach 6 Minuten	Nach 12 Minuten	Ende des Blasens, vor dem Spiegeleisenzusatz	Nach Spiegeleisenzusatz; 20 Min. nach Beginn des Blasens
Kohlenstoff . .	3,57	3,94	1,64	0,19	0,37
Silicium . . .	2,26	0,95	0,47	n. best.	n. best.
Mangan . . .	0,04	Spur	Spur	Spur	0,54
Schwefel . . .	0,107	0,098	0,098	0,098	0,090
Phosphor . . .	0,073	0,070	0.070	0,070	0,056

1) Zeitschr. f. Bauwesen, 20 (1876) S. 427.

Fig. 60 stellt diese Veränderungen graphisch dar.

Fig. 60.



b) Hoher Silicium- und niederer Mangangehalt (Versuch von Snelus[1]) in Dowlais, South Wales).

Zusammensetzung	Roheisen *a*	Zwischenprodukt *b*	Zwischenprodukt *c*	Zwischenprodukt *d*	Stahl *e*
Graphit	2,070 } 3,270	—	—	—	—
Gebund. Kohlenstoff	1,200 }	2,170	1,550	0,097	0,566
Silicium	1,952	0,759	0,635	0,020	0,030
Phosphor	0,048	0,051	0,064	0,067	0,055
Schwefel	0,014	Spur	—	—	—
Mangan	0,086	—	—	—	—
Kupfer	—	—	—	—	0,039

1) Journ. Iron Steel Inst. 1871, II, p. 247.

Die entweichenden Gase hatten folgende Zusammensetzung:

Zusammensetzung in Volumproz.	Zeit nach Beginn der Charge					
	2	4	6	10	12	14
	Minuten					
CO_2 . . .	10,71	8,59	8,20	3,58	2,30	1,34
O_2	0,92	—	—	—	—	—
CO	—	3,95	4,52	19,59	29,30	31,11
H_2	} 88,37	0,88	2,00	2,00	2,16	2,00
N_2		86,58	85,28	74,83	66,24	65,55

Der Wasserstoffgehalt der Gase rührt offenbar vom Feuchtigkeitsgehalte des Windes her. Aus diesem und dem Stickstoffgehalte der Konvertergase lässt sich daher berechnen, wieviel Sauerstoff dem Eisen zugeführt wurde. Enthalten die entweichenden Gase weniger Sauerstoff, so wurde Eisen, Mangan, Silicium (oder bei basischem Prozesse Phosphor) verbrannt; sind die Gase aber sauerstoffreicher, so muss aus der früher gebildeten Schlacke Eisen rückreduziert worden sein. In dieser Weise kann man auf vorstehende Daten eine Berechnung stützen.

Nach 2 Minuten wurde dem Bade Sauerstoff zugeführt:

mit 90,31 Raumteilen Stickstoff $\frac{90,31}{100} \cdot 26,5 = 23,93$ Raumteile
„ 0,00 „ Wasserstoff . . . . . . 0,00 „
zusammen 23,93 Raumteile

Die Gase enthielten:

freien Sauerstoff . . . . 0,51 Raumteile
in 9,12 Raumteilen CO_2 . . . 9,12 „
„ 0,06 „ CO . . . 0,03 „ 9,66 Raumteile
Mithin zur Verbrennung von *Si*, *Mn* u. *Fe* verbraucht 14,27 Raumteile

Dagegen wurde nach 10 Minuten dem Bade zugeführt:

Mit 74,83 Raumteilen Stickstoff $\frac{78,83}{100} \cdot 26,5 =$ 19,8 Raumteile
„ 2,00 „ Wasserstoff . . . . . . 1,0 „
zusammen 20,8 Raumteile

Die Gase enthielten:

in 3,58 Raumteilen CO_2 . . 3,58 Raumteile
„ 19,59 „ CO . . 9,79 „ 13,37 Raumteile
Mithin zur Verbrennung von *Si*, *Mn* und *Fe* verbraucht 7,43 Raumteile

Wie man sieht, nimmt der Kohlenoxydgehalt der Gase mit steigender Temperatur immer mehr zu.

c) Hoher Siliciumgehalt, mässiger Mangangehalt. (Versuche von Baker in Atlas Work, Sheffield):

Zusammensetzung %	Roheisen *a*	Zwischenprodukte			Stahl (*e*) nach Spiegeleisenzusatz
		b nach 6 Minuten	*c* nach 12 Min.	*d* Ende des Blasens	
Graphit . .	2,519 } 3,519	—	—	—	—
Geb. *C* . . .	1,000 } 3,519	3,040	1,640	0,190	0,370
Si	2,260	0,955	1,470	Spur	Spur
P	0,073	0,070	0,070	0,070	0,090
S	0,107	0,091	0,098	0,093	0,090
Mn	0,410	—	—	—	0,649

d) Hoher Silicium- und Mangangehalt, niedere Anfangstemperatur (Versuche von Kessler[1]):

Bestandteile %	Roheisen	Zwischenprodukte (ohne Zeitangaben)			Ende des Blasens	Nach Spiegeleisenzusatz
C	3,03	3,17	3,19	1,61	0,19	0,21
Si	2,41	1,26	0,27	0,03	0,01	0,16
Mn . . .	2,45	0,70	0,19	0,12	0,06	0,22
S	0,024	0,010	0,007	0,013	0,023	0,023
P	0,130	0,140	0,135	0,130	0,140	0,150

Auffallend ist hier das Wachsen des Siliciumgehaltes nach Spiegeleisenzusatz (offenbar durch Rückreduktion bewirkt) sowie die Zunahme des Schwefel- und die Abnahme des Phosphorgehaltes während des Blasens.

e) A. Simonson[2]) teilt folgende Analysen über den Verlauf einer sogenannten „Kleinbessemercharge" in einem kleinen Konverter mit kleinen Einsetzmengen mit.

	Einsatzmetall (direkt vom Cupolofen)	Nach 5 Minuten	Nach 12 Minuten	Nach 14 Minuten	Nach 18 Minuten	Ende des Blasens	Nach der Rückkohlung
		Metall.					
Graphit . .	3,18	2,92	—	—	—	—	—
Geb. *C* . .	0,35	0,34	2,90	2,30	0,86	0,10	0,24
Si	2,21	1,62	0,466	0,382	0,084	0,074	0,326
S	0,037	0,037	0,035	0,036	0,038	0,038	0,037
P . . .	0,054	0,053	0,054	0,054	0,051	0,050	0,058
Mn	0,61	0,60	0,101	0,040	0,040	0,042	1,08

1) Dinglers polytechnisches Journ. 205, S. 436.

2) Iron Trade Review, 30. Juli 1903, p. 48.

—	Einsatz (direkt vom Cupolofen)	Nach 5 Minuten	Nach 12 Minuten	Nach 14 Minuten	Nach 18 Minuten	Ende des Blasens	Nach der Rück-kohlung
			Schlacken.				
Si_2O . . .	49,55	36,75	42,50	50,90	51,00	Diese Probe war durch beigemengtes Konverterfutter verunreinigt	61,30
Fe_2O_3 . . .	3,27	3,28	4,05	5,85	5,85		7,90
FeO . . .	5,52	45,90	39,85	29,00	28,40		16,31
Al_2O_3 . . .	8,90	2,80	2,10	2,05	2,01		2,85
CaO . . .	24,50	1,80	1,70	1,55	1,55		1,75
MgO . . .	0,54	0,360	0,284	0,234	0,290		0,396
P_2O_5 . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur		Spur
S	0,076	Spur	Spur	Spur	Spur		Spur
MnO . . .	8,37	9,87	9,12	9,90	10,04		10,416

f) Mittlerer Silicium- und Mangangehalt, hohe Anfangstemperatur, deutsches Verfahren (Versuche von Müller in Osnabrück):

Bestandteile %	Roheisen	Nach 5 Minuten	Nach 10 Minuten	Nach 18 Minuten	Nach Spiegeleisenzusatz und 40 Sekunden langem Blasen
Kohlenstoff .	3,46	2,71	1,63	0,092	0,104
Silicium . .	1,93	1,07	0,79	0,532	0,346
Mangan . .	2,99	1,92	1,36	0,538	0,621

Fig. 61 stellt diese Versuchsergebnisse graphisch dar. — Hier verbrennt der Kohlenstoff gleich anfangs und gleichzeitig mit Silicium und Mangan, aus diesem Grunde muss natürlich die Siliciumkurve etwas flacher verlaufen als in Fig. 60.

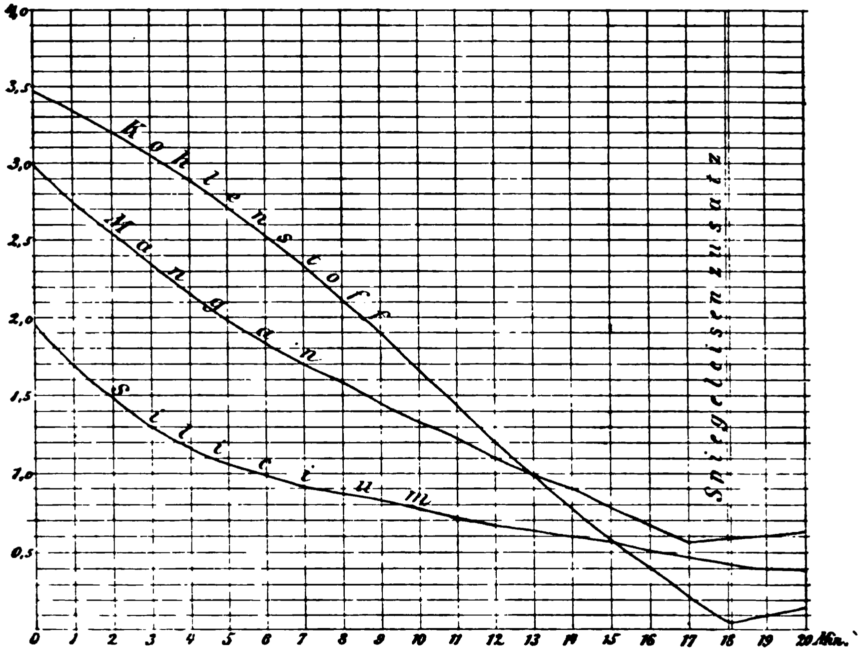
g) Mittlerer Silicium- und hoher Mangangehalt (Versuche von F. Kupelwieser[1]) in Neuberg):

Bestandteile %	Neuberger graues Roheisen (3515 kg) und Hochofenschlacke	Nach der ersten Periode von 28 Min. (29 Düsen von 28 mm Durchmesser; 108 cm Pressung)	Nach der zweiten Periode von 7 Minuten (Pressung 97—102 cm)	Nach der dritten Periode von 8 Minuten (Pressung 108 cm)	Fertiges Produkt (3058 kg) nach dem Eintragen von 168 kg Spiegeleisen
			Eisen.		
Graphit .	3,180 } 3,930	—	—	—	—
Geb. C .	0,750 }	2,465	9,909	0,087	0,234
Si . . .	1,960	0,443	0,122	0,028	0,033
P . . .	0,040	0,040	0,045	0,045	0,044
S . .	0,018	Spur	Spur	Spur	Spur
Mn . .	3,460	1,645	0,429	0,113	0,139
Cu . . .	0,085	0,091	0,095	0,120	0,105
Fe . . .	90,507	95,316	98,370	99,607	99,445

1) Dingl. polyt. Journ. 185, S. 30.

Bestandteile %	Neuberger graues Roheisen (3515 kg) und Hochofenschlacke	Nach der ersten Periode von 28 Min. (29 Düsen von 28 mm Durchmesser; 108 cm Pressung)	Nach der zweiten Periode von 7 Minuten (Pressung 97—102 cm)	Nach der dritten Periode von 3 Minuten (Pressung 108 cm)	Fertiges Produkt (3058 kg) nach dem Eintragen von 168 kg Spiegeleisen
Schlacken.					
SiO_2 . .	4,95	46,78	51,75	46,75	47,25
Al_2O_3 . .	8,70	4,65	2,98	2,80	3,45
FeO . .	0,60	6,78	5,50	16,86	15,43
MnO . .	2,18	37,00	37,90	32,23	31,89
CaO . .	30,36	2,98	1,76	1,19	1,23
MgO . .	16,32	1,53	0,45	0,52	0,61
K_2O . .	0,18	Spur	Spur	Spur	Spur
Na_2O . .	0,14	Spur	Spur	Spur	Spur
S . . .	0,34	0,04	Spur	Spur	Spur
P . . .	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01

Fig. 61.



h) Mittlerer Siliciumgehalt (1,8—2 %), hoher Mangangehalt, hohe Anfangstemperatur (deutsches Verfahren):

Bestandteile %	Einsatz	Nach 4½ Minuten	Nach 13 Minuten	Nach 16 Minuten	Spiegeleisenzusatz
Si	1,847	1,213	0,932	0,285	0,270
Mn	1,928	1,687	1,005	0,373	0,620
C	3,516	2,780	0,428	0,053	0,228

i) Mittlerer Siliciumgehalt, hohe Anfangstemperatur (Versuche von Müller[1]) in Bochum):

Bestandteile	Roheisen	Nach 3½ Minuten	Nach 6½ Minuten	Nach 9½ Minuten	Nach 11¼ Minuten	Nach Spiegeleisenzusatz
C	3,87	2,98	1,75	0,30	0,07	0,42
Si. . . .	1,48	0,88	0,75	0,63	0,13	0,34
Mn . . .	1,76	1,01	0,94	0,73	0,26	1,06

k) Niederer Silicium- (und Mangan-) Gehalt, (0,6—1,3 %) hohe Anfangstemperatur, schwedisches Verfahren (Versuche von Göransson und Magnuson[2]) in Sandviken):

Bestandteile %	Roheisen	Nach 3 Minuten	Nach 6 Minuten	Nach 8 Minuten	Nach Spiegeleisenzusatz
		Metallbad.			
Kohlenstoff .	4,49	3,87	1,30	0,33	0,70
Silicium . .	1,08	0,026	0,026	0,015	0,058
Mangan . . .	0,832	0,108	0,090	0,075	0,324
Schwefel . .	0,020	0,015	0,010	0,010	0,015
Phosphor . .	0,017	0,018	0,016	0,016	0,018
		Schlacken.			
Kieselsäure .	—	53,44	57,80	55,76	—
Thonerde . .	—	1,84	1,94	1,58	—
Eisenoxydul .	—	20,24	17,04	18,48	—
Manganoxydul	—	23,90	22,80	22,23	—
Erden . . .	—	0,44	0,46	0,39	—

1) Zeitschr. Ver. d. Ing. 1878, S. 392.
2) Iron, 14, p. 3; Jernkont. Ann. 1878.

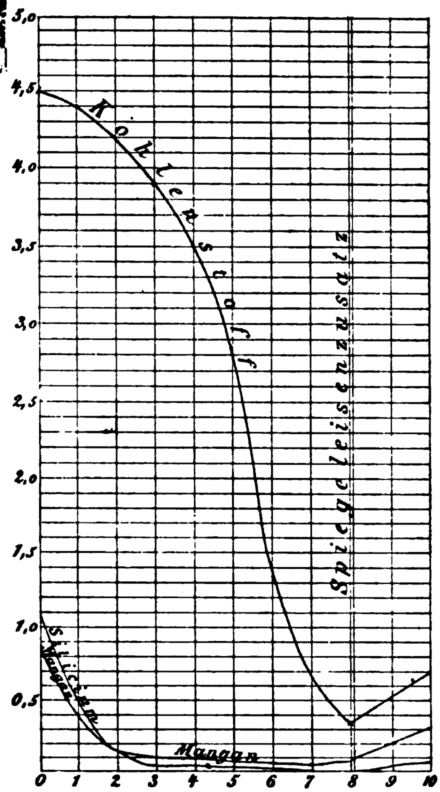
Fig. 62 giebt eine graphische Übersicht der Veränderungen in der Zusammensetzung des Metallbades.

1) Sehr niederer Silicium- und Mangangehalt, schwedisches Verfahren (Untersuchungen von Tamm [1]):

	C	Si	Mn	P
Roheisen . . .	4,34	0,83	0,66	0,02
Eisen nach $5^1/_2$ Min. Blasen, unmittelbar vor Spiegeleisenzusatz .	0,06	0,01	0,06	0,02

Gaszusammensetzung in Volumproz.	Nach $2^3/_4$—$3^3/_4$ Minuten	Nach $4^1/_4$—$5^1/_4$ Minuten
Sauerstoff . .	0,12	0,18
Kohlendioxyd	4,87	3,62
Kohlenoxyd .	28,94	23,27
Wasserstoff .	1,68	0,72
Stickstoff . .	64,39	72,21

Fig. 62.



Die Ursache, dass trotz des raschen Verlaufes der Charge ($5^1/_2$ Minuten) in den Gasen so wenig freier Sauerstoff auftritt, erklärt sich aus der hohen Anfangstemperatur. Nach etwa 3 Minuten Blasezeit hatte die Temperatur ihr Maximum erreicht.

Berechnet man die Sauerstoffmengen, so findet man für die Zeit von $2^3/_4$ bis $3^3/_4$ Minuten:

Mit 64,39 Volumen Stickstoff zugeführt $\frac{64,39}{100} \cdot 26,5 = 17,06$ Vol.

„ 1,68 „ Wasserstoff „ . . . . . . = 0,84 „

zusammen 17,90 Vol.

1) Jernkont. Ann. 1878; Iron 14, p. 3.

Die Gase enthalten dagegen:

Freien Sauerstoff	0,12 Vol.	
in 4,87 Vol. CO_2	4,87 „	
„ 28,94 „ CO	14,47 „	19,46 Vol.
Sauerstoffüberschuss in den Gasen		1,56 Vol.

der auf Rückreduktion von Eisen aus der Schlacke durch den Kohlenstoffgehalt des Metallbades zu erklären ist.

Gegen Ende des Frischens (Probe II) ist der Sauerstoffgehalt der Gase jedoch kleiner als die zugeführte Sauerstoffmenge; d. h., jetzt wird wieder Eisen oxydiert und verschlackt. Thatsächlich enthielt die Endschlacke:

SiO_2	45,04 %
FeO	33,44 „
MnO	18,28 „
$Al_2O_3 + CaO$	2,46 „

m) Gaszusammensetzung beim schwedischen Verfahren nach Tamm.

Versuche in Westanfors mit einem Einsatze mit 4,07 % C, 1,39 % Si, 4,66 % Mn.

Gaszusammensetzung Volumproz.	Nach 3—5 Minuten	Nach 9—10 Minuten	Nach 21—23 Minuten	Nach 26—27 Minuten
Sauerstoff	4,76	1,69	0,96	0,55
Kohlendioxyd . .	9,12	5,99	4,85	1,85
Kohlenoxyd . . .	0,00	17,55	19,32	14,31
Wasserstoff . . .	0,00	0,91	1,12	1,70
Stickstoff	86,11	73,84	73,73	81,58

Auch hier wächst der CO-Gehalt mit der Blasezeit.

n) Tittler[1]) giebt folgende Analysen von einer russischen Bessemercharge (Tagil am Ural) mit im Martinofen überhitztem Roheisen:

	Si	Mn	C
Ursprüngliches Roheisen . . .	0,750	2,60	3,70
Nach Erhitzen im Martinofen .	0,700	2,01	3,65
Nach 3 Minuten	0,560	1,81	2,50
„ 6 „	0,470	1,31	1,80
„ 9 „	0,430	1,01	1,05
„ 12 „	0,330	0,65	0,55
„ 14,5 „	0,026	0,31	0,25

1) Stahl und Eisen, 21, S. 519.

o) Der Einfluss der Temperatur auf die Schlackenzusammensetzung lässt sich aus folgenden Untersuchungen von Ledebur[1]) deutlich erkennen, die sich auf denselben Einsatz, einmal bei heissem, das andere Mal bei kaltem Chargengange beziehen. Die bei heissem Gang entstandenen Schlacken waren olivengrün, die vom kalten Gange hingegen grünlichbraun.

	Vor dem Spiegeleisenzusatz entnommene Proben		Endschlacken nach dem Spiegeleisenzusatz	
	heisser	kalter	heisser	kalter
	Gang		Gang	
Kieselsäure . . .	50,85	49,45	53,95	49,05
Thonerde	3,15	1,30	2,31	2,30
Eisenoxydul . . .	4,13	9,59	5,54	6,55
Manganoxydul . .	40,68	38,23	35,14	40,27
Kalk	n. best.	n. best.	2,32	n. best.
Magnesia	„ „	„ „	Spur	„ „

p) Die Zusammensetzung des Bessemerrauches fand Brusewitz wie folgt:

SiO_2	17,92 %
Al_2O_3	2,08 „
Fe_2O_3	15,55 „
MnO (jedenfalls als Mn_3O_4 vorhanden) .	61,61 „
MgO	0,25 „
CaO	0,61 „
Summe	98,02 %

Achtzehntes Kapitel.

Der basische Bessemer- oder Thomasprozess.

Schon frühzeitig (besonders durch Suelus) wurde die Vermutung ausgesprochen, dass es bei basischem Konverterfutter und bei Anwendung basischer Zuschläge, also bei Bildung basischer Schlacke, gelingen werde, auch den Phosphorgehalt des Roheisens zu entfernen; doch erst im Jahre 1878 gelang es den Engländern Thomas und Gilchrist durch Anwendung eines Futters von

1) Handbuch der Eisenhüttenkunde, 4. Aufl. III, S. 1010.

gebranntem Dolomit und eines Zuschlages von gebranntem Kalk das Verfahren in die Praxis einzuführen. Nachdem das hierbei angewendete Roheisen (wegen der Notwendigkeit, eine basische Schlacke zu erhalten) nur wenig Silicium enthalten darf, muss hier die Rolle des Brennstoffes, welcher die Temperatur des Metallbades genügend zu erhöhen im Stande ist, von einem anderen Elemente übernommen werden, und dies ist der Phosphor.

Es ist somit ein Roheisen mit genügendem Phosphorgehalt eine Hauptbedingung. Dass das Roheisen gleichzeitig nur wenig Silicium enthalten darf, ist nach dem bereits Erwähnten selbstverständlich.

Da man mit hoher Anfangstemperatur arbeitet, beginnt die Oxydation des Kohlenstoffes sofort, und zwar um so energischer, je weniger Silicium und Mangan zugegen ist. Das Silicium verschwindet sehr rasch; anfangs nimmt auch der Mangangehalt schnell ab, doch bleibt vom letzteren Elemente — wenn es reichlich vorhanden ist, und die Anfangstemperatur hoch war — etwa 0,2 bis 0,5 % zurück. Bei niederem Phosphorgehalte und etwa 0,5 % Silicium erleidet ersterer anfangs keine Verminderung; bei hohem Phosphorgehalt und sehr wenig Silicium beginnt auch die Oxydation des Phosphors sofort, doch verschwindet die Hauptmenge desselben stets erst beim Nachblasen, d. h. wenn nur mehr weniger als 0,2 % Kohlenstoff vorhanden ist. In dieser Zeit kann aber auch aus manganreicher Schlacke wieder Mangan reduziert werden nach der Gleichung:

$$4\,CaO + 5\,MnO + 2\,P = 4\,CaO \,.\, P_2O_5 + 5\,Mn.$$

Bei fortgesetztem Blasen wird es aber neuerdings oxydiert und durch den schliesslichen Ferromangan- oder Spiegeleisenzusatz abermals vermehrt.

Der Phosphor erscheint in den Schlacken als $Ca_4\,P_2\,O_9$ (siehe I. Teil, p. 273).

Auf das eigentümliche Verhalten des Schwefels beim **Thomasprozess** werden wir später zu sprechen kommen.

Das beim Thomasprozesse verwendete Roheisen enthält gewöhnlich 0,2 bis 0,5 % Silicium, 1,8 bis 2,5 % Phosphor und 1 bis 2 % Mangan. Je niederer der Phosphorgehalt, desto höher muss der Siliciumgehalt sein.

Der Arbeitsgang[1]) ist gewöhnlich folgender:

Wenn der Konverter angeheizt ist, wird der Kalk in den aufrecht stehenden Konverter gebracht. Der Kalkzusatz beträgt gewöhnlich für weiche Chargen 12 % des Roheisengewichtes, für Stahl um einige Prozente mehr. Ein zu hoher Kalkzusatz ist zu vermeiden, weil hierdurch nicht nur ein grösserer Wärmeverbrauch im Konverter verursacht, sondern auch eine phosphorsäureärmere, also weniger wertvolle Schlacke erzielt würde. Bei zu geringem Kalkzusatze wäre eine Entphosphorung unmöglich. Nach Hilgenstock muss die Schlacke so viel Kalk enthalten, dass die Kieselsäure zu $Ca.SiO_3$,[2]) die Phosphorsäure aber als $Ca_4P_2O_9$ gebunden ist.

Nun legt man den Konverter um und lässt das Roheisen einfliessen. Die Gebläsemaschine wird angelassen, und sobald der Druck die genügende Höhe (1,5 bis 2 Atm.) erreicht, wird gleichzeitig mit dem Öffnen des Ventils der Konverter aufgestellt und das Blasen begonnen. Geht die Charge zu heiss, so reguliert man die Temperatur durch Zusatz von Abfalleisen.

Mit blossem Auge erkennt man den Übergang vom Vorblasen auf das Nachblasen (die Flamme verschwindet). Das Nachblasen wird entweder nach der Zeit oder nach der Anzahl Hübe des Gebläses (also eigentlich nach dem eingeblasenen Luftvolumen) bemessen. Nun wird der Konverter umgekippt, eine Schöpfprobe genommen und diese auf Kaltbruch geprüft. Zeigt sich solcher, so wird der Konverter wieder aufgestellt, kurze Zeit nachgeblasen und abermals eine Schöpfprobe genommen.

Die Blasezeit beträgt etwa 1 Minute pro Tonne Roheisen. Bei einer gutgehenden Gebläsemaschine braucht man pro 100 kg Roheisen.

Zum Vorblasen (je nach dem *Si*- und *Mn*-Gehalte) 21—25 m³ Luft
„ Nachblasen (weiche Qualität) . . . . . . 9—10 „ „
„ „ (Stahl) . . . . 10—11 „ „

Eine sichere Methode, um den Phosphor so gut wie gänzlich zu entfernen, besteht darin, dass man die Schlacke abzieht, einige Schaufeln Kalkstaub einwirft und das Gebläse gehen lässt, während man den Konverter aufstellt und wieder umlegt. Auf diese Weise kann man Stahlchargen mit 0,02 bis 0,03 % Phosphor und weiches Eisen mit noch niedrigerem Phosphorgehalte herstellen.

1) C. Sjögren, Jernkont. Ann. 1898; Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1899, S. 151.

2) Im Silikate kann *Ca* durch andere Metalle vertreten sein, während die Phosphorsäure als $Ca_4P_2O_9$ gebunden ist.

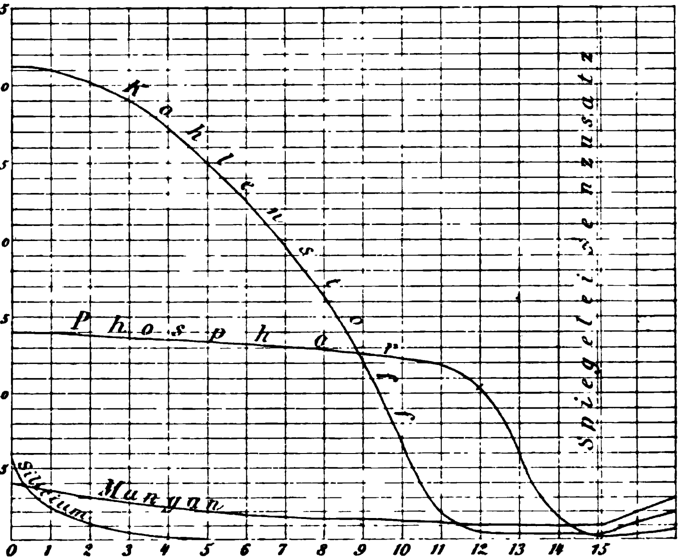
Nach dem Abziehen der Schlacke wird Ferromangan u. s. w. zugesetzt, umgerührt, eine Schöpfprobe genommen, und auf Rotbruch geprüft. Dann wird unter Zusatz von weiterem Rückkohlungsmateriale zum Gusse geschritten.

Den Verlauf des Prozesses lassen die folgenden Beispiele erkennen:

a) Roheisen mit verhältnismässig niederem Phosphor- und relativ hohem Siliciumgehalt (Versuche von Finkener[1]) in Hörde). Der Einsatz bestand aus etwa 3,5 t Roheisen; zugesetzt wurden 220 kg Spiegeleisen und Ferromangan:

Bestandteile %	Roheiseneinsatz	Nach 5 Minuten	Nach $7^1/_2$ Minuten	Nach 9 Minuten	Nach 12 Minuten	Nach $13^1/_4$ Minuten	Nach $13^{11}/_{12}$ Minuten	Nach $14^1/_4$ Minuten	Ende des Blasens	Nach Spiegeleisenzusatz
C	3,12	2,51	1,73	1,19	0,07	0,03	0,08	—	0,07	0,20
Si	0,56	0,01	0,006	0,008	0,005	0,001	—	—	0,001	0,00
Mn	0,41	0,18	0,19	0,21	0,11	0,07	0,10	0,07	0,06	0,3 1
S	0,41	0,44	0,43	0,42	0,47	0,46	0,24	0,21	0,20	0,1 5
P	1,398	1,442	1,400	1,354	1,069	0,524	0,132	0,066	0,046	0,06 7
Ni	0,07	1,08	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07	0,04	0,08	0,0 6
Cu	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,06

Fig. 63.



1) Mitteilung der königl. techn. Versuchsanstalt zu Berlin 1883, S. 31.

Fig. 63 zeigt diese Veränderungen im Schaubilde.

Die Endschlacke enthielt:

SiO_2	11,40 %
P_2O_5	12,00 „
Al_2O_3	2,35 „
Fe_2O_3	3,20 „
FeO	8,20 „
MnO	3,50 „
CaO	51,00 „
MgO	4,74 „
CaS	3,15 „

b) **Roheisen mit relativ niederem Phosphor- und etwas höherem Siliciumgehalt, als das vorige** (Versuche in Hörde mit Roheisen von Loraine).

Bestandteile %	Roheisen (Durchschn. dreier Proben)	Nach 2 Minuten	Nach $4^1/_2$ Minuten	Nach $6^1/_2$ Minuten	Nach 9 Minuten	Nach $10^2/_2$ Minuten	Nach $11^1/_2$ Minuten	Fertiger Stahl	Spiegeleisen
Metall.									
Silicium	0,83	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,51
Mangan	0,41	0,29	0,25	0,23	0,11	0,09	0,07	0,36	8,38
Kohlenstoff	3,05	2,86	2,21	1,30	0,14	0,13	0,12	0,24	4,40
Schwefel	0,33	0,27	0,34	0,35	0,37	0,31	0,18	0,12	Spur
Phosphor	1,37	1,48	1,17	1,10	0,93	0,20	0,04	0,03	0,15
Kupfer	0,02	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,04	0,43
Schlacken.									
Kieselsäure	—	26,83	22,69	23,25	16,03	12,80	10,87	12,25	—
Phosphorsäure	—	2,81	2,22	7,74	5,88	14,34	13,69	12,68	—
Thonerde	—	3,09	3,07	3,00	2,34	2,00	1,73	2,31	—
Eisenoxyd	—	0,14	0,50	1,62	2,00	2,57	3,52	1,61	—
Eisenoxydul	—	4,21	4,84	6,77	4,13	5,97	11,58	9,42	—
Manganoxydul	—	3,62	3,93	5,50	3,12	2,68	2,54	5,32	—
Kalk	—	52,33	57,07	46,00	61,74	53,77	49,35	48,38	—
Magnesia	—	5,11	5,85	4,73	4,96	4,90	5,22	5,60	—
Schwefelcalcium	—	1,71	1,00	0,78	0,63	1,35	2,27	2,34	—
Summe	—	99,85	101,17	99,39	100,83	100,38	100,77	99,91	—

Die Schlacke enthält:

Phosphor	—	1,14	0,97	3,37	2,57	6,44	5,98	5,54	—
Eisen	—	3,38	4,11	6,41	4,51	6,28	11,46	8,44	—
Mangan	—	2,80	3,05	4,26	2,42	2,08	1,97	4,12	—
Schwefel	—	0,76	0,44	0,35	0,28	0,60	1,01	1,04	—

c) Roheisen mit niederem Phosphor und mässigem Siliciumgehalte (Versuche in Hörde):

Bestandteile %	Roheisen (Durchschnittsprobe)	Nach 2 Minuten	4	6	8	$9\frac{3}{4}$	$10\frac{3}{4}$	$11\frac{3}{4}$	$11\frac{11}{12}$	Fertiger Stahl	Spiegeleisen
Metall.											
Silicium . . .	0,66	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,67
Mangan . . .	0 52	0,43	0,42	—	0,30	0,25	0,19	0,17	0,12	0,46	11,25
Kohlenstoff . .	2,83	2,72	2,48	1,70	0,70	0,16	0,15	0,10	0,09	0,24	4,01
Schwefel . .	0,29	0,26	0,27	—	0,29	0,33	0,37	0,20	0,16	0,09	Spur
Phosphor . .	1,28	1,32	1,29	1,25	1,22	1,18	0,48	0,07	0,04	0,02	0,21
Kupfer . . .	0,01	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,08	0,28
Schlacke.											
Kieselsäure . .	—	18,47	18,05	17,16	21,25	14,85	11,32	10,90	9,85	9,72	—
Phosphorsäure .	—	1,09	1,81	2,37	3,46	5,55	12,41	18,68	12,80	10,88	—
Thonerde . .	—	0,42	0,38	0,82	0,72	0,49	0,39	1,83	1,68	2,21	—
Eisenoxyd . .	—	0,80	0,60	1,18	1,81	2,54	0,57	2,95	4,94	3,81	—
Eisenoxydul .	—	4,21	3,69	3,24	2,90	5,42	4,45	11,21	12,27	8,58	—
Manganoxydul .	—	1,91	2,80	2,43	2,98	2,08	1,96	2,15	2,07	5,93	—
Kalk	—	67,81	68,02	67,19	61,82	60,00	63,32	51,01	49,55	49,75	—
Magnesia . . .	—	4,94	4,37	4,60	4,64	3,66	4,37	5,29	5,08	6,42	—
Schwefelcalcium	—	0,47	0,63	0,76	0,90	0,92	0,83	1,65	1,98	2,26	—
Summe	—	100,12	100,35	99,75	100,48	99,51	99,62	100,67	100,22	99,56	—
Die Schlacke enthält:											
Phosphor . .	—	4,47	0,79	1,03	1,51	2,42	5,42	5,97	5,59	4,75	—
Eisen	—	3,83	3,30	3,35	3,52	6,00	4,85	10,14	13,01	9,34	—
Mangan . . .	—	1,48	2,17	1,88	2,31	1,61	1,52	1,66	1,60	4,59	—
Schwefel . . .	—	0,21	0,28	0,34	0,40	0,41	0,37	0,73	0,88	1,00	—

d) Roheisen mit mässigem Phosphor- und hohem Siliciumgehalte (Versuche von Stead in Eston):

Bestandteile %	Einsatz	Nach 3 Minuten	6	9	12	$14\frac{1}{2}$	$16\frac{1}{2}$	$16\frac{7}{12}$	Fertiger Stahl
Metall.									
Silicium . .	1,700	0,810	0,280	0,050	0,010	Spur	—	—	0,030
Mangan . . .	0,710	0,620	0,560	0,380	0,270	0,120	0,100	Spur	0,270
Kohlenstoff .	3,570	3,680	3,400	2,350	0,880	0,070	Spur	Spur	0,124
Schwefel . .	0,060	0,060	0,060	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,040
Phosphor . .	1,570	1,600	1,630	1,430	0,420	0,220	0,140	0,080	0,520

Bestandteile %	Einsatz	Nach 3 Minuten	6	9	12	$14^1/_2$	$16^1/_2$	$16^7/_{12}$	Fertiger Stahl
Schlacke.									
Kieselsäure	—	32,60	42,60	36,00	35,60	33,00	15,60	16,60	18,60
Phosphorsäure	—	0,60	0,15	1,60	2,61	5,56	15,06	16,03	13,87
Metallisches Eisen	—	5,65	2,00	4,60	4,80	6,15	10,45	11,35	7,10

e) **Roheisen mit hohem Phosphor- und Siliciumgehalte** (Versuche von Wedding in Hörde):

Bestandteile %	Roheiseneinsatz	Spiegeleisen	Nach $2^{28}/_{30}$ Minuten	$5^7/_{20}$	$8^1/_2$	$10^3/_4$	$13^7/_{15}$	$15^{18}/_{60}$	$19^7/_{30}$	$19^{31}/_{60}$	$19^{49}/_{60}$	Fertiger Stahl
Metall.												
Silicium	1,22	0,28	0,72	0,15	0,007	0,012	0,005	0,008	0,005	0,005	0,004	0,010
Mangan	1,03	13,06	0,71	0,50	0,18	0,16	0,14	0,01	0,01	—	—	0,48
Kohlenstoff	3,21	5,18	3,30	3,12	2,47	1,49	0,75	0,05	0,02	0,02	0,003	0,26
Schwefel	0,08	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,055	0,06	0,055	0,056	0,045
Phosphor	2,18	0,097	2,15	2,22	2,15	2,10	2,05	1,91	0,23	0,14	0,087	0,144
Kupfer	0,018	0,237	0,017	0,022	0,024	0,021	0,023	0,030	0,022	0,024	0,035	0,034
Schlacke.												
Kieselsäure	—	—	41,15	36,30	34,41	31,94	16,64	14,65	12,94	—	17,71	12,77
Phosphorsäure	—	—	0,84	3,12	2,99	4,02	7,15	11,60	18,83	—	18,15	16,92
Thonerde	—	—	1,12	1,30	1,08	1,00	1,29	1,35	1,07	—	1,01	1,12
Eisenoxyd	—	—	—	0,46	0,13	0,74	4,95	3,84	3,74	—	2,78	2,87
Eisenoxydul	—	—	2,40	3,97	3,60	4,23	8,42	7,15	5,84	—	7,19	5,94
Manganoxydul	—	—	9,03	11,02	10,72	9,94	8,51	7,39	4,25	—	4,05	4,80
Kalk	—	—	41,27	39,50	42,80	43,12	44,37	46,63	47,76	—	48,19	47,87
Magnesia	—	—	4,13	3,39	3,35	4,01	7,34	6,34	6,00	—	6,38	6,75
Schwefel	—	—	0,25	0,10	0,13	0,05	0,13	0,12	0,07	—	0,09	0,05
Schwefelsäure	—	—	0,06	0,05	0,09	0,05	0,12	0,15	0,07	—	0,05	0,19

Die Schlussschlacke enthielt:

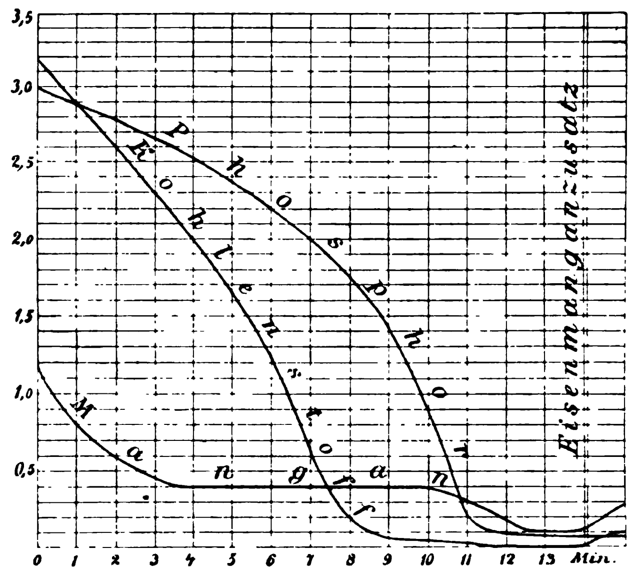
SiO_2	12,78 %
P_2O_5	16,08 „
Al_2O_3	1,12 „
Fe_2O_3	4,06 „
FeO	4,87 „
MnO	3,35 „
CaO	47,40 „
MgO	7,79 „
CaS	0,01 „

Charge:

Roheisen von Cleveland . . .	2500 kg	
„ „ Ilsede . . .	3000 „	
„ „ Luxemburg . .	500 „	6000 kg
Spiegeleisen		300 „
Ferromangan		50 „
		6350 kg

Aus der Schlacke wurden 7,36 % metallisches Eisen mit 0,92 % Phosphor ausgezogen.

Fig. 64.



f) Stark überhitztes Roheisen mit hohem Phosphor- und niedrigem Siliciumgehalt (Untersuchungen von Niedt in Peine.[1])

Bestandteile %	Roheisen	Nach 4 Minuten	7	9	10	11	12¼	13¼	Nach Ferromanganzusatz
				Metall.					
Kohlenstoff .	3,163	1,983	0,755	0,046	0,045	0,018	0,018	0,018	0,07
Silicium . .	0,007	—	—	—	—	—	—	—	—
Mangan. . .	1,19	0,40	0,40	0,40	0,40	0,32	0,14	0,11	0,28
Schwefel . .	0,052	0,065	0,077	0,050	0,070	0,048	0,011	0,046	0,038
Phosphor . .	2,982	2,525	2,012	0,465	0,886	0,206	0,109	0,090	0,090

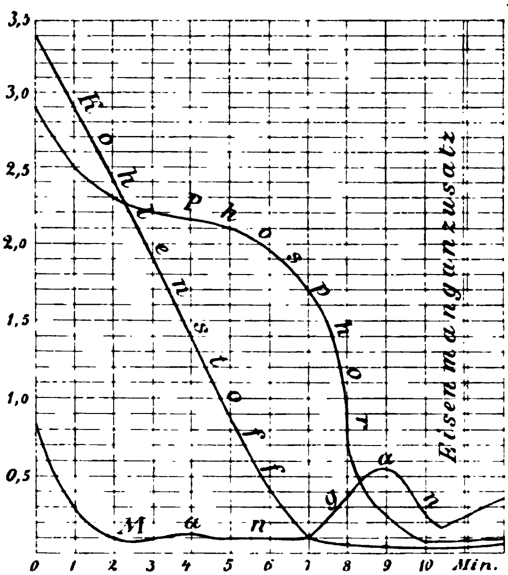
1) Ztschr. d. oberschl. berg- u. hüttenm. Vereins 1885, S. 340.

Bestandteile %	Roheisen	Nach 4 Minuten	7	9	10	11	$12^1/_4$	$18^1/_4$	Nach Ferromanganzusatz
					Schlacke.				
Kieselsäure .	—	—	—	—	6,14	—	5,90	—	4,42
Phosphorsäure	—	—	—	—	29,23	—	21,16	—	18,25
Thonerde . .	—	—	—	—	n. best.	—	4,06	—	n. best.
Eisenoxyd . .	—	—	—	—	4,51	—	3,66	—	5,66
Eisenoxydul .	—	—	—	—	5,19	—	13,64	—	19,46
Manganoxydul	—	—	—	—	4,80	—	4,34	—	4,29
Kalk . . .	—	—	—	—	45,49	—	44,16	—	41,73
Magnesia . .	—	—	—	—	2,21	—	2,46	—	3,02
Schwefel . .	—	—	—	—	0,06	—	0,10	—	0,11

Der Einsatz betrug 10 t Roheisen; der Zusatz 90 kg Ferromangan und Spiegeleisen; der Kalkzuschlag 1650 kg.

Fig. 64 stellt die Veränderungen des Metallbades graphisch dar.

Fig. 65.



g) Phosphor- und Siliciumgehalt, ähnlich wie beim vorigen Beispiele; Mangangehalt etwas niedriger (Versuche in Peine, mitgeteilt von Ledebur.)[1])

1) Handbuch, III. Teil, S. 1007.

(Einsatz = 10 t; Ferromanganzusatz = 40 kg; Kalkzuschlag = 1300 kg; Siliciumgehalt nicht bestimmt, aber unbedeutend):

Bestandteile %	Roheisen	Nach 2 Minuten	4	7	8	9	10	$10^1/_4$	Nach Ferromanganzusatz
Kohlenstoff .	3,40	2,40	1,42	0,12	0,06	0,03	0,03	0,02	0,06
Mangan . .	0,81	0,10	0,13	0,10	0,36	0,52	0,22	0,18	0,35
Phosphor .	2,92	2,30	2,15	1,70	0,99	0,25	0,07	0,07	0,09

Diese Verhältnisse sind im Schaubilde, Fig. 65, dargestellt. Hier ist das Ansteigen der Manganlinie während der Phosphorverbrennung nach dem Ausscheiden des Kohlenstoffes auffällig. Es ist auf die schon früher besprochene Rückreduktion von Mangan durch den Phosphor zurückzuführen und kommt selbst bei noch niederen Mangangehalten nicht selten vor.

Schliesslich möge noch eine von Ledebur mitgeteilte Analyse vom basischen Bessemerrauche angeführt werden:

SiO_2	10,86 %
Fe_2O_3	72,83 „
Mn_3O_4	4,66 „
$CaCO_3$	3,34 „
$CuSO_4$	3,44 „
P_2O_5	0,82 „

NEUNZEHNTES KAPITEL.

Die Rolle der Schlacke im Thomasprozesse.

Teilweise wurden diese Beziehungen schon früher besprochen; namentlich wurde schon im vorigen Kapitel erwähnt, dass nach Hilgenstock die Entphosphorung des Roheisens, oder mit anderen Worten die Oxydation des Phosphors und der Übergang der Phosphorsäure in die Schlacke nur dann eintreten, wenn neben einem Silikate von der Form $RSiO_3$ noch überschüssiger CaO vorhanden sei. Diese Regel kann wohl nicht strenge richtig sein, weil zur Bindung der Phosphorsäure freier Kalk zugegen sein muss, während die Kieselsäure an alle vorhandenen Basen gebunden sein wird. Überdies hängt ja die Oxydation des Phosphors auch

von den relativen Mengen der vorhandenen Begleitstoffe u. s. w. ab, so dass diese Regel von vornherein nur für die Schlacke am Ende des Blasens Geltung haben könnte.

Schon auf Seite 139 haben wir die Schwefelverteilung zwischen Metall und Schlacke beim Thomasprozesse studiert. Gehen wir auch hier — wie beim Hochofenprozesse — von der Silicierungsstufe auf die Zulkowskischen Sättigungsgrade[1]) über, so kommen wir, wenn wir unter Sättigungsgrad das Verhältnis $\frac{SiO_2 + P_2O_5 + R_2O_3}{RO}$ verstehen, zu folgenden Ergebnissen:

Sättigungsgrad		Silicierungsstufe des Silikates in der Schlacke	P_2O_5 %	Teilungskoeffizient $\frac{S_{Schlacke}}{S_{Metall}}$	Metallzusammensetzung			
d. Schlacke (total)	d. Silikates in der Schlacke				C	Si	Mn	P
4,878	6,114	0,42	18,25	0,76	0,14	Spur	0,11	0,93
4,537	5,631	0,40	12,41	1,24	0,16	„	0,25	1,18
4,431	5,976	0,43	10,88	1,04	2,48	„	0,42	1,29
4,411	4,606	0,56	21,16	1,38	0,70	„	0,30	1,22
4,377	4,509	0,39	12,80	9,33	0,20	0,003	0,31	0,067
4,352	4,987	0,38	13,69	1,00	0,15	Spur	0,19	0,48
4,188	8,343	0,32	13,68	5,61	0,12	„	0,07	0,04
3,965	5,718	0,30	5,55	11,11	0,24	„	0,46	0,02
3,916	5,181	0,33	12,00	5,56	0,09	„	0,12	0,04
3,890	4,330	0,57	1,81	1,29	2,61	„	0,25	1,17
3,754	4,801	0,14	1,09	2,89	0,07	—	0,28	0,09
3,550	5,814	0,43	29,93	0,81	2,72	Spur	0,43	1,32
3,469	4,312	0,43	5,88	8,67	0,24	„	0,36	0,03
3,386	3,993	0,38	14,34	3,65	0,10	„	0,17	0,07
3,285	3,475	0,77	12,68	1,00	1,30	„	0,23	1,10
3,019	3,051	0,46	3,46	1,94	0,13	„	0,09	0,20
2,821	4,394	0,28	2,22	2,44	0,018	—	0,14	0,109
2,392	2,380	0,75	7,74	2,82	2,86	Spur	0,29	1,48
2,309	2,406	0,67	2,81	0,86	0,045	—	0,40	0,886

Hier sind natürlich die Schwankungen im Werte der Teilungskoeffizienten weit grösser als beim Hochofenprozesse, ja selbst wie bei dem später zu besprechenden Martinprozesse, woran teils der oft nicht erreichte Gleichgewichtszustand, teils aber der sehr ungleiche Kohlenstoff- und Phosphorgehalt des Metalles Ursache sein dürfte.

Vergleicht man die vorstehende Tabelle mit jenen für den Hochofenprozess[2]) und für den Martinprozess,[3]) so drängt sich

1) Siehe S. 274.

2) S. 274 ff.

3) Siehe unten.

unwillkürlich die Vermutung auf, dass der Wert des Teilungskoeffizienten mit dem Sättigungsgrade nur bis zu einer gewissen Grenze wächst, dort ein Maximum erreicht und schliesslich wieder abnimmt. So haben wir solche Maxima beim:

	Teilungskoeffizient	Sättigungsgrad
Hochofenprozesse . . .	∞	1,46—1,48
Martinprozess	19,6—8,04	3,4 —4,4
Thomasprozess:		
(*C*- und *P*-arm) . .	11,11	3,9
(*C*- und *P*-arm) . .	9,33	3,75

Diese Vermutung lässt sich zwar aus dem vorliegenden Analysenmateriale noch nicht streng erweisen, wäre jedoch leicht begreiflich, da ja die sehr basischen Schlacken als Lösungen von Oxyden, Aluminaten u. s. w. in Silikaten (und Phosphaten) aufzufassen sind, und man sich leicht vorstellen kann, dass die Löslichkeit dieser Verbindungen (oder richtiger gesagt, ihre gegenseitige Mischbarkeit) irgendwo eine Grenze erreicht. Sind nun überdies die Oxyde in der Schlacke leichter löslich als die Sulfide, so muss der Teilungskoeffizient, von einem bestimmten Sättigungsgrade angefangen, wieder kleiner werden. Damit steht auch das Auftreten der früher erwähnten „Einschlüsse" in Zusammenhang, die sofort verschwinden, wenn man durch Siliciumzusatz die Bildung einer weniger basischen Schlacke bewirkt.

Bei so basischen Schlacken, wie die Thomasschlacken sind, ist übrigens der Einfluss der Metallzusammensetzung auf den Teilungskoeffizienten überwiegend, wie folgende, nach wachsendem Phosphorgehalte des Metalles geordnete Zusammenstellung zeigt:

Teilungskoeffizient	*C*	*Si*	*Mn*	*P*	Sättigungsgrad der Schlacke
11,11	0,24	Spur	0,46	0,02	3,965
8,67	0,24	„	0,36	0,03	3,469
5,56	0,09	„	0,12	0,04	3,916
5,61	0,12	„	0,07	0,04	4,188
9,33	0,20	0,003	0,31	0.067	4,377
3,65	0,10	Spur	0,17	0,07	3,386
2,89	0,07	—	0,38	0,090	3,754
2,44	0,18	—	0,14	0,109	2,821
1,94	0,13	Spur	0,09	0,20	3,019
1,00	0,15	„	0,19	0,48	4,352
0,86	0,045	—	0,40	0,886	2,309

Teilungskoeffizient	C	Si	Mn	P	Sättigungsgrad der Schlacke
0,76	0,14	Spur	0,11	0,93	4,878
1,00	1,30	"	0,23	1,10	3,285
1,29	2,21	"	0,25	1,17	3,890
1,24	0,16	"	0,25	1,18	4,537
1,38	0,70	"	0,30	1,22	4,411
1,04	2,48	"	0,42	1,29	4,431
0,81	2,72	"	0,43	1,32	3,550
2,82	2,86	"	0,29	1,48	2,392

Ein hoher Phosphorgehalt erschwert somit die Schwefelabscheidung, während sie ein hoher Kohlenstoff- und Mangangehalt begünstigt.

Wir haben schon früher[1]) hierauf aufmerksam gemacht, wollten aber hier noch weitere Beispiele bringen:

1. Beispiel:

Blasezeit in Minuten und Sekunden		Zusammensetzung des Metalles in Prozenten				S-Gehalt der Schlacke in Prozenten	Teilungskoeffizient $\frac{S_{Schlacke}}{S_{Metall}}$	Sättigungsgrad
		C	Mn	P	S			
Min.	Sek.							
—	—	2,82	0,52	1,28	0,29	—	—	—
2	—	2,72	0,43	1,32	0,26	0,21	0,81	3,550
4	—	2,48	0,42	1,29	0,27	0,28	1,04	4,431
6	—	1,70	—	1,25	—	0,34	—	—
8	—	0,70	0,30	1,22	0,29	0,40	1,38	4,411
9	45	0,16	0,25	1,18	0,33	0,41	1,24	4,370
10	45	0,15	0,19	0,48	0,37	0,37	1,00	4,352
11	45	0,10	0,17	0,07	0,20	0,73	3,65	3,386
11	55	0,09	0,12	0,04	0,16	0,88	5,50	3,916
fertiger	Stahl	0,24	0,46	0,02	0,09	1,00	11,11	3,965

Der Schwefelgehalt des Metalles wächst so lange, bis sein Phosphorgehalt unter 0,1 % gesunken ist; der Teilungskoeffizient hingegen wächst so lange, bis der Kohlenstoffgehalt unter 0,2 % gefallen ist, verringert sich dann bis zu dem früher erwähnten Phosphorgehalte, worauf er neuerdings steigt.

1) S. 143.

2. Beispiel:

Blasezeit in Minuten und Sekunden		Zusammensetzung des Metalles in Prozenten				S-Gehalt der Schlacke in Prozenten	Teilungskoeffizient $\frac{S_{Schlacke}}{S_{Metall}}$	Sättigungsgrad
		C	Mn	P	S			
Min.	Sek.							
—		3,05	0,41	1,37	0,33	—	—	—
2	—	2,86	0,29	1,48	0,27	0,76	2,82	2,392
4	30	2,21	0,25	1,17	0,34	0,44	1,29	3,890
6	30	1,30	0,23	1,10	0,35	0,35	1,00	3,285
9	—	0,14	0,11	0,93	0,37	0,28	0,76	4,875
10	40	0,13	0,09	0,20	0,31	0,60	1,94	3,019
11	30	0,12	0,07	0,04	0,18	1,01	5,61	4,279
fertiger	Stahl	0,24	0,36	0,03	0,12	1,04	8,67	3,469

Auch hier wächst der Schwefelgehalt des Metalles, bis der Phosphorgehalt etwa 0,2 % erreicht hat. Der Teilungskoeffizient sinkt hier jedoch sofort bis zu demselben Phosphorgehalte, um dann wieder zu steigen.

3. Beispiel:

Blasezeit in Minuten und Sekunden	Zusammensetzung des Metalles in Prozenten				S-Gehalt der Schlacke in Prozenten	Teilungskoeffizient $\frac{S_{Schlacke}}{S_{Metall}}$	Sättigungsgrad
	C	Mn	P	S			
Minuten							
-	3,163	1,19	2,982	0,052	—	—	—
4	1,983	0,40	2,525	0,065	—	—	—
7	0,755	0,40	2,012	0,077	—	—	—
9	0,046	0,40	1,465	0,050	—	—	—
10	0,045	0,40	0,886	0,070	0,06	0,86	2,309
11	0,018	0,32	0,206	0,048	—	—	—
$12^1/_4$	0,018	0,14	0,109	0,041	0,10	2,44	2,821
$13^1/_4$	0,018	0,11	0,090	0,046	—	—	—
fertiger Stahl	0,07	0,28	0,090	0,038	0,11	2,89	3,754

Der Schwefelgehalt des Metalles wächst auch hier so lange, bis der Phosphorgehalt auf etwa 0,5 % gesunken ist, um dann abzunehmen. Die Änderung der Teilungskoeffizienten lässt sich hier wegen den mangelnden Schlackenanalysen nicht verfolgen.

ZWANZIGSTES KAPITEL.

Der Martinprozess.

Das Martinverfahren (nach den hierbei in Verwendung kommenden Öfen auch Siemens-Martinprozess oder in England open-hearth-process genannt) wurde im Jahre 1865 von den Brüdern Martin in Sireuil eingeführt. Dem Grundprinzipe nach war es die Herstellung eines Mittelproduktes durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeisen in einem Flammofen, und konnte daher erst gelingen, als man durch Einführung der Siemensfeuerungen in den Stand gesetzt war, eine genügend hohe Temperatur zu erreichen.

Bei dem langen Aufenthalte des Metalles im Flammofen, wo es den oxydierenden Einflüssen des Gasstromes und der Schlacken ausgesetzt ist, machen sich jedoch auch mancherlei chemische Prozesse geltend, worauf bei der Auswahl des Rohmateriales Rücksicht zu nehmen ist.

Auch hier sind zwei Hauptarten der Durchführung des Prozesses zu unterscheiden: Der sauere und der basische Martinprozess.

Beim saueren Martinprozess besteht der Herd aus einem Gemenge von etwa 4 bis 9 Teilen Quarzsand mit 1 Teile feuerfestem Thon. Diese Masse wird auf der eisernen Herdsohle festgeschlagen und dann bis zum Fritten der Oberfläche erhitzt. Die Ofenwände und das Gewölbe macht man aus Dinasziegeln.

Der Prozess verläuft in zweierlei Weise.

a) Hat man genügende Mengen Alteisen oder eigene Eisenabfälle zur Verfügung, so wird in den Ofen Roheisen und Alteisen (oder Abfall) eingesetzt, so dass also durch Zusammenschmelzen beider eine kohlenstoffärmere Legierung hergestellt wird. Daneben findet jedoch gleichzeitig ein Frischprozess statt, wie folgendes Beispiel zeigt.

Das Metallbad enthält:

Nach dem Einschmelzen des ersten Einsatzes (3,6 t Roheisen und 1 t Schienenenden)	1,13 % *C*
Nach dem Einschmelzen des zweiten Einsatzes (4 t schmiedbares Eisen)	0,69 „ „
Nach dem Einschmelzen des dritten Einsatzes (3,9 t Altschienen)	0,27 „ „
Eine Stunde später	0,20 „ „
Wieder 80 Minuten später, vor dem Ferromanganzusatz	0,12 „ „
Nach 120 kg Ferromanganzusatz	0,31 „ „

Da jedoch nach Einführung des Martinprozesses die Alteisenpreise bald bedeutend stiegen, versuchte man kohlenstoffreicheres Material zu verschmelzen, und das Frischen durch Zusatz von Erz, Glühspahn, Walzsinter u. s. w. zu befördern (Erzprozess), z. B.:

Einsatz: 400 kg graues Roheisen, 400 „ Flusseisen, 600 „ Schweisseisen } mit	0,497 % C
7 Stunden nach Beendigen des Einschmelzens (lebhaftes Kochen)	0,060 „ „
Nach Zusatz von 300 kg Erz	0,050 „ „
Nach Zusatz von 70 kg Ferromangan	0,100 „ „

Statt das Eisen im Martinofen zu feinen, hat man auch hin und wieder gefeintes Eisen in den Martinofen eingesetzt; andererseits aber hat man auch versucht, den Frischprozess durch Einblasen von Luft zu beschleunigen (Würtenbergers Verfahren).

Die Rückkohlung erfolgt ebenso wie beim Bessemerprozesse mit Ferromangan, Spiegeleisen oder mit Kohle; zur Desoxydation und Verhinderung von Blasenbildung wird Ferromangan, Ferrosilicium und Aluminium verwendet.

Beim basischen Martinprozesse besteht der Herd aus gebranntem Magnesit, aus Dolomit in rohem oder gebranntem Zustande oder aus einem Gemenge von gebranntem Dolomit mit 20 % (durch Kochen entwässertem) Theer. Das Bodenmachen erfolgt ähnlich, wie beim saueren Ofen. Das Gewölbe und die Wandungen oberhalb des Schlackenbades werden aus Dinassteinen hergestellt. Manchmal wird zwischen dem saueren und basischen Material eine Zwischenschicht (Chromeisenstein u. s. w.) eingeschaltet.

Am besten bringt man auf den Boden des Ofens Kalkstein und darauf das Roheisen. Manchmal wird im Verlaufe des Prozesses noch Kalk nachgesetzt. Das Erz wird gewöhnlich (wenigstens der Hauptmasse nach) mit dem Kalkstein eingesetzt; doch kommt es auch vor, dass der Erzzusatz erst nach dem Einschmelzen erfolgt. Gegenwärtig kommt das Roheisen häufig im flüssigen Zustande (oft unmittelbar vom Hochofen) zur Anwendung.

Die Versuche, das Frischen des Metallbades durch Einführung von Gebläsewind zu beschleunigen, haben keinen Eingang gefunden.

Mit fortschreitender Entkohlung muss die Ofentemperatur steigen. Von Zeit zu Zeit wird mit eisernen Stangen durchgerührt. Aufsteigende Gasblasen verraten die Oxydation des Kohlenstoffes

(das Kochen). Lässt dasselbe nach, oder hört es ganz auf, so wird die erste Probe genommen, die nach dem Funkensprühen beurteilt und einer Schmiedeprobe unterzogen wird. Im Bedarfsfalle wird weiter geschmolzen. Giebt die Probe ein befriedigendes Resultat, so wird Spiegeleisen oder Ferromangan zugesetzt (der Aluminiumzusatz erfolgt erst nach dem Abstechen). Die Rückkohlung kann auch mit Kohle erfolgen.

Nach dem Entleeren des Ofens wird der Herd ausgebessert (das Bodenmachen).

Ein Ofen kann pro Tag 2 bis 5 Chargen durchführen; vom Eisengehalte des Erzzusatzes (wo solcher erfolgt) werden 30 bis 60 % ausgebracht, also 70 bis 40 % verschlackt.

Beim Verlauf des Frischprozesses wird auch hier natürlich nicht allein der Kohlenstoff oxydiert; es gilt hierbei dasselbe, was schon früher hierüber gesagt wurde. Da jedoch hier die Temperatur unter allen Umständen sehr hoch ist, beginnt der Kohlenstoff gleich anfangs — gleichzeitig mit dem Silicium und Mangan — zu verbrennen. Die Oxydation von Kohlenstoff und Silicium erfolgt auf basischem Herde rascher, die von Mangan aber langsamer, wie auf sauerem Herde.

Der Phosphor wird beim saueren Verfahren nicht oxydiert; beim basischen erfolgt die Oxydation, trotz der hohen Temperatur, teilweise schon beim Einschmelzen, wenn neben dem Roheisen schmiedbares Eisen eingesetzt wurde; mit abnehmendem Kohlenstoffgehalte schreitet die Entphosphorung fort.

Der Schwefelgehalt erleidet beim saueren Verfahren fast keine Veränderung; beim basischen Verfahren tritt eine Schwefelabscheidung ein (siehe später).

Da sehr kalkreiche Schlacken, wie sie beim basischen Martinprozesse vorkommen, sehr strengflüssig sind, setzt man, um ihre Schmelzbarkeit zu erhöhen, Flussspat oder (nach Saniter) Chlorcalcium zu. Der Zusatz von Chlorcalcium befördert gleichzeitig die Entschweflung des Metalles (Saniter-Verfahren).

Über den chemischen Verlauf des Martinprozesses geben folgende Beispiele die besten Aufschlüsse.

A. Sauerer Martinprozess.

1. Untersuchungen von Kollmann[1]) in der Gutehoffnunghütte.

	C %	Si %	P %	S %	Mn %
Einsatz: 400 kg graues Roheisen, 400 „ Flusseisen, 600 „ Schweisseisen	0,497	0,480	0,089	0,016	0,860
7 Stunden nach dem Beginne des Einsetzens; lebhaftes Kochen	0,060	0.150	0,090	0,020	Spur
Nach Zusatz von 300 kg Erz	0,050	Spur	0,090	0,020	„
Nach Zusatz von 70 kg Ferromangan mit 60 % *Mn*	0,100	„	0,090	0,020	0,370

2. Versuche von Mehrtens.[2])

	C	Si	P	S	Mn	Cu
	Prozente					
Einsatz: 3,5 t Roheisen . . . ., 7 t schmiedbares Eisen . .	1,30	0,77	0,08	0,05	1,28	0,11
Nach 7 Stunden, bei höchster Hitze des Bades	0,80	0,35	n. best.	n. best.	0,20	n. best.
Nach abermals 2 Stunden und Zusatz von 600 kg Erz	0,07	0,01	„ „	„ „	Spur	„ „
Nach Zusatz von 135 kg Ferromangan mit 40 % *Mn*	0,18	0,04	0,08	0,05	0,30	0.11

3. Versuche Ledeburs[3]) im Grazer Südbahnwalzwerk.

Schlacke- und Eisen-Proben bei zwei Chargen desselben Ofens	Kohlenstoffgehalt des Eisens %	Schlacke SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	CaO
		Prozent				
Erste Charge (niedrige Ofentemperatur).						
Nach dem Einschmelzen der ersten, aus 3600 kg Roheisen und 1000 kg Schienenenden bestehenden Einsatzes	1,13	42,56	1,46	28,39	27,47	n. best.
Nach dem Einschmelzen des zweiten, aus 4000 kg schmiedbaren Eisens bestehenden Einsatzes	0,69	42,34	1,53	22,23	31.47	„ „
Nach dem Einschmelzen des dritten, aus 3900 kg Altschienen bestehenden Einsatzes	0,27	48,03	1,76	18,48	30,15	0.78
Eine Stunde später	0,20	47,87	2,34	19,53	29,99	n. best.
Wieder um 80 Minuten später, vor Ferromanganzusatz	0,12	48,90	2,01	19,37	28,88	„ „
Nach 120 kg Ferromanganzusatz . .	0,31	49,63	n. best.	20,89	25,42	„ „

1) Ver. d. Ver. z. Befdg. d. Gewerbfleisses, 1880, S. 221.

2) Stahl und Eisen, 1891, S. 709.

3) Stahl und Eisen, 1884.

Schlacke- und Eisen-Proben bei zwei Chargen desselben Ofens	Kohlenstoffgehalt des Eisens %	Schlacke				
		SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	CaO
		Prozent				
Zweite Charge (hohe Ofentemperatur).						
Nach dem Einschmelzen des ersten, aus 3400 kg Roheisen und 2200 kg Flusseisen bestehenden Einsatzes .	1,46	42,13	1,57	35,19	20,87	0.70
Nach dem Einschmelzen des zweiten, aus 4400 kg schmiedbaren Eisens bestehenden Einsatzes	1,10	49,56	1,96	32,25	14,44	n. best.
Nach dem Einschmelzen des dritten, aus 3000 kg Altschienen bestehenden Einsatzes	0,62	50,06	1,84	28,92	18,14	„ „
Zwei Stunden später, nach Zusatz von 100 kg Roteisenerz	0,19	57,43	2,66	18,29	17,28	3,01
Nach 120 kg Ferromanganzusatz . .	0,37	59,07	1,85	19,99	14,68	3,18

4. Erster Versuch von Jüptner und Toldt[1]) in Neuberg.

Grösse des Einsatzes . . . . 4910 kg
„ der Erzeugung: Stahl . . . . . 4660 „
Schlacke . . . . 550 „

1) Chemisch-calorische Untersuchungen über Generatoren und Martinöfen.

Chemische Bilanz.

Elemente	In den Ofen wurden eingetragen:				Von der Zustellung wurden verschlackt	Summe	Dem Ofen wurden entnommen:			
	Generatorgas	Verbrennungsluft	Einsatz	Summe			Essengase	Stahl	Schlacke	Summe
Kohlenstoff	49,25	—	1,562	50,812	—	50,812	50,573	0,239	—	50,812
Sauerstoff	74,61	171,945	—	246,555	—	246,555	231,577 [2])	—	1,790	233,367
Wasserstoff	3,585	—	—	3,585	—	3,585	3,585	—	—	3,585
Stickstoff	214,65	582,20	—	796,85	—	796,850	796,850	—	—	796,850
Ammoniak	0,61	—	—	0,61	—	0,610	0,610	—	—	0,610
Eisen	—	—	160,647 [1])	160,647	—	160,647	—	158,547	3,350	161,897 [3])
Eisenoxydul	—	—	3,400	3,400	—	3,400	—	—	3,400	3,400
Mangan	—	—	1,631	1,631	—	1,631	—	0,318	1,313	1,631
Silicium	—	—	0,494	0,494	—	0,494	—	0,096	0,398	0,494
Kieselsäure	—	—	0,004	0,004	8,535	8,539	—	—	8,539	8,539
Wasser	18,165	6,037	—	24,202	—	24,202	24,212	—	—	24,212
Schwefel	0,400	—	—	0,400	—	0,400	0,400	—	—	0,400
Summe	361,270	760,192	167,738	1289,200	8,535	1297,732	1107,807	159,200	18,790	1285,797

Die vorstehenden Zahlen (kg) beziehen sich auf 100 kg im Generator chargierter Kohle.
Pro 100 kg Erzeugung wurden benötigt:

nasse Kohle	62,81 kg
trockene, aschenfreie Kohle	51,60 „
vergaste Kohle	41,75 „
Einsatz	105,36 „

1) Unter der Annahme, dass ausser den angeführten Elementen nur Eisen vorhanden gewesen wäre.
2) Hiervon sind 28,68 kg mit 3,585 kg Wasserstoff der Generatorgase zu Wasser verbunden.
3) Hier kommt der Versuchsfehler (1,248 + 0,002 = 1,250 kg) zum Ausdruck.

Wärmebilanz.

Wärmeproduktion	Einzeln Calorien	Einzeln %	Zusammen Calorien	Zusammen %	Wärmeentgang	Einzeln Calorien	Einzeln %	Zusammen Calorien	Zusammen %
1. Von aussen zugeführt:					1. Durch die Essengase . .	124751,0	28,80		
Durch d. Generatorgase	16969,3	3,92			2. Durch den Wassergehalt der Essengase .	43874,9	10,13		
Durch den Wassergehalt der Gase	11316,8	2,61							
Durch die Verbrennungsluft .	4254,0	0,98			3. Durch die unvollständige Verbrennung .	72,1	0,02		
Durch den Wassergehalt der Verbrennungsluft .	3044,1	0,70			4. Durch Stahl u. Schlacke . .	64968,0	15,00		
Durch den Einsatz	12913,0	2,98	48497,2	11,19	5. Durch Leitung und Strahlung .	199502,5	46,05	433167,5	100,00
2. Durch die Verbrennung der Generatorgase .			364537,0	84,16					
3. Durch teilweise Oxydation des Metallbades . .			20133,3	4,65					
	433167,5	100,00	433167,5	100,00		433167,5	100,00	433167,5	100,00

5. Zweiter Versuch von Jüptner und Toldt[1]) in Neuberg.

Einsatz: . . . . 5445 kg
Erzeugung: Stahl . . . . 5191 „
Schlacke . . . . 425 „

1) l. c.

Chemische Bilanz.

Elemente	In den Ofen wurden eingetragen:				Von der Zustellung wurden verschlackt	Summe	Dem Ofen wurden entnommen:			
	Generatorgase	Verbrennungsluft	Einsatz	Summe			Essengase	Stahl	Schlacke	Summe
Kohlenstoff . .	47,13	—	2,949	50,079	—	50,079	49,772	0,307	—	50,079
Sauerstoff . . .	95,41	181,417	—	276,827	—	276,827	272,842	—	3,980	276,822[1])
Wasserstoff . .	5,26	—	—	5,260	—	5,260	5,260	—	—	5,260
Stickstoff . . .	243,28	614,277	—	857,557	—	857,557	857,557	—	—	857,557
Ammoniak . .	0,85	—	—	0,850	—	0,850	0,850	—	—	0,850
Eisen	—	—	267,035	267,035	—	267,035	—	261,263	5,772	267,035
Eisenoxydul . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mangan . . .	—	—	3,646	3,646	—	3,646	—	0,490	3,156	3,646
Silicium . . .	—	—	1,360	1,360	—	1,360	—	0,110	1,250	1,360
Kieselsäure . .	—	—	—	—	7,117	7,117	—	—	7,117	7,117
Wasser . . .	—	8,806	—	8,806	—	8,806	8,806	—	—	8,806
Schwefel . . .	0,49	—	—	0,490	—	0,490	0,490	—	—	0,490
Summe	392,42	804,500	274,990	1471,910	7,117	1479,027	1195,577	262,170	21,275	1479,022

Pro 100 kg Erzeugung wurden benötigt:

nasse Kohle	38,14 kg
trockene, aschenfreie Kohle	34,08 „
vergaste Kohle	26,66 „
Einsatz	104,87 „

Die vorstehenden Zahlen beziehen sich auf 100 kg im Generator chargierter Kohle.

1) Hier kommen die Versuchsfehler (0,005 kg) zum Ausdruck.

Wärmebilanz.

Wärmeproduktion	Einzeln Calorien	Einzeln %	Zusammen Calorien	Zusammen %	Wärmeentgang	Einzeln Calorien	Einzeln %	Zusammen Calorien	Zusammen %
1. Von aussen zugeführt:					1. Durch die Essengase . .			133245,0	31,38
Durch d. Generatorgase	16124,4	3,80			2. Durch deren Wassergehalt .			43609,8	10,27
Durch den Wassergehalt derselben	14235,8	3,36			3. Durch Stahl u. Schlacke . . .			84639,0	19,93
Durch die Verbrennungsluft .	4971,1	1,16			4. Durch Leitung und Strahlung .			163108,7	38,42
Durch deren Wassergehalt .	4746,4	1,10							
Durch den Einsatz	18048,9	4,27	58126,6	13,69					
2. Durch die Verbrennung der Generatorgase .			322736,7	76,01					
3. Durch teilweise Oxydation des Metallbades . .			43739,2	10,30					
Summe	424602,5	100,00	424602,5	100,00	Summe			424602,5	100,00

6. Dritter Versuch von Jüptner und Toldt[1]) in Neuberg.

Einsatz:	kalt	1000 kg
	heiss	3685 „
	Summe	4685 kg
Erzeugung:	Stahl	4460 „
	Schlacke	580 „

1) l. c.

Chemische Bilanz.

Stoffe	In den Ofen wurden eingebracht				Von der Zustellung wurden verschlackt	Summe	Dem Ofen wurden entnommen				Differenz
	Generatorgas	Verbrennungsluft	Einsatz	Summe			Essengase	Stahl	Schlacke	Summe	
Kohlenstoff . .	54,55	—	1,88	56,43	—	56,43	56,96	0,61	—	56,57	— 0,14
Sauerstoff . .	86,08	193,52	—	279,60	—	279,60	218,18	—	0,42	220,60	+ 59,00
Wasserstoff . .	3,96	—	—	3,46	—	3,46	—	—	—	—	+ 3,46
Stickstoff . . .	257,20	639,60	—	896,80	—	896,80	896,80	—	—	896,80	—
Ammoniak . .	0,12	—	—	0,12	—	0,12	0,12	—	—	0,12	—
Eisen	—	—	139,99	139,99	—	139,99	—	140,50	4,22	144,72	— 4,73
Mangan . . .	—	—	3,00	3,00	—	3,00	—	1,05	1,95	3,00	—
Silicium . . .	—	—	0,91	0,91	—	0,91	—	0,34	0,57	0,91	—
Kieselsäure . .	—	—	—	—	8,52	8,52	—	—	8,52	8,52	—
CaO, Al_2O_3 u.s.w.	—	—	—	—	0,36	0,36	—	—	0,36	0,36	—
Wasser . . .	16,76	4,83	21,59	21,59	—	21,59	52,91	—	—	52,91	— 31,32
Schwefel . . .	0,11	—	0,11	0,11	—	0,11	0,11	—	—	0,11	—
Summe	418,28	837,95	145,78	1402,01	8,88	1410,89	1224,08	142,50	18,04	1384,62	26,27[1])

Pro 100 kg Erzeugung wurden benötigt:

An nasser Kohle . . . . 70,18 kg
„ trockener und aschenfreier Kohle . . . . 61,08 „
„ vergaster Kohle . . . . 55,18 „
„ Einsatz . . . . 102,30 „

1) Der hier ausgewiesene Fehler reduziert sich weiter, da die 3,46 kg Wasserstoff mit 8 × 3,46 = 27,68 kg Sauerstoff zu 31,14 kg Wasser verbunden sein müssen, auf den Gesamtfehler von — 1,41 kg oder 0,099 % der totalen in Betracht kommenden Materialmenge.

Wärmebilanz.

Wärmeproduktion	Einzeln Calorien	Einzeln %	Zusammen Calorien	Zusammen %	Wärmeentgang	Einzeln Calorien	Einzeln %	Zusammen Calorien	Zusammen %
1. Von aussen zugeführte Wärme:					1. Durch d. Temperatur d. Essengase entführte Wärme . . .			138006,4	30,214
Von den Generatorgasen durch deren Temperatur mitgeführte Wärme . . .	10034,2	4,44			2. Infolge unvollständiger Verbrennung der Generatorgase nicht produz. Wärme . . .			—	—
Von der Verbrennungsluft durch deren Temperatur zugeführte Wärme . . .	5680,6	1,34			3. Durch Stahl u. Schlacke dem Ofen entzogene Wärme . . .			54562,4	12,748
Durch d. Einsatz mitgebrachte Wärme	10676,6	2,49	36391,4	8,27	4. Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung .			236440,0	57,038
2. Durch die vollständige Verbrennung der Generatorgase produz. Wärme			371282,6	86,74					
3. Durch Oxydation von Bestandteilen des Einsatzes gebildete Wärme .			21334,8	4,99					
Summe			429008,8	100,00	Summe			429008,8	100,00

7. H. H. Campbell veröffentlichte[1]) eine interessante Studie über „the physikal and chemical Equations of the open-hearth-

1) Trans. Amer. Inst. Mining Eng., September Meeting 1890.

process“, der wir über den saueren Martinprozess folgendes entnehmen.

Der Einsatz betrug in allen 19 Fällen (bei Anwendung von Generatorgas) im Durchschnitt:

11 700	Pfund	Roheisen	mit	3,50 %	C	und	1,72 % Si
39 580	„	Schienen	„	0,40 „	„	„	0,07 „ „
597	„	Blechabfälle	„	0,13 „	„	„	0,02 „ „

Je nach dem Erzzusatze unterscheidet Campbell folgende fünf Gruppen:

1. Gruppe: ohne Erzzusatz
2. „ Erzzusatz 100 bis 500 Pfund
3. „ „ 600 „ 1000 „
4. „ „ 1000 „ 1500 „
5. „ „ 1600 „ 2500 „

Der Erzzusatz betrug im Mittel 1020 Pfund; das Erz enthielt 81 % *FeO* und 9 % freien Sauerstoff.

	Probe		Gruppe I	II	III	IV	V	Mittel (aus 19) Chargen
Metall	nach dem Einschmelzen	Kohlenstoff	0,36	0,18	0,32	0,61	0,57	0,54
		Silicium	0,03	0,01	0,04	0,07	0,09	0,02
		Mangan	0,06	0,03	0,05	0,15	0,15	0,09
	vor dem Abstich	Kohlenstoff	—	—	—	—	—	0,13
		Silicium	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02
		Mangan	0,04	0,02	0,02	0,05	0,03	0,04
Schlacke	nach dem Einschmelzen	SiO_2	49,32	49,18	48,79	51,79	50,29	50,24
		MnO	19,16	15,06	14,24	20,88	20,91	21,67
		FeO	27,00	30,00	33,54	24,61	26,66	23,91
	vor dem Abstich	SiO_2	50,73	46,17	47,83	50,43	49,82	49,40
		MnO	19,60	13,03	11,68	16,31	16,50	16,50
		FeO	27,93	25,23	37,00	30,63	30,22	29,79

Während des Schmelzens wurde oxydiert:

Silicium: fast gänzlich,
Mangan: fast gänzlich,
Kohlenstoff: ungefähr zur Hälfte,
Eisen: ungefähr 1 %.

Nach dem Erzzusatze wurden oxydiert:

Silicium bis auf etwa 0,02 %,
Mangan bis auf etwa 0,03 „
Kohlenstoff bis auf den gewünschten Betrag.

Über die Reduktion von FeO aus dem Erzzusatze macht Campbell folgende (Durchschnitts-) Angaben:

a = Pfunde FeO, die mit dem Erz zugesetzt wurden,
b = „ FeO, die reduziert wurden,
c = % FeO, die aus dem zugesetzten FeO reduziert wurden,
d = Pfunde FeO, die aus dem Erz in die Schlacke gingen ($a - b$)

Gruppe	a	b	c	d
I	—	7	—	—
II	223	58	27	165
III	664	346	52	318
IV	1215	793	65	422
V	1499	1172	79	327
Mittel von 19 Chargen	826	336	41	490

Die bei Gruppe I (aus der Schlacke) reduzierte Eisenmenge ist so gering, dass sie innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegt. Im übrigen aber steigt die absolute wie die percentische Menge des reduzierten FeO mit dem Erzzusatze.

Bei den folgenden Versuchen wurde das Erz in 3 Partien zugesetzt. Es beziehen sieh (1) auf die Zeit nach dem Einschmelzen (also ohne Erzzusatz), ferner (2) auf 500 Pfund, (3) auf 1000 Pfund und (4) auf 1500 Pfund Erzzusatz. Jeder Erzzusatz entspricht somit 405 Pfund FeO.

Zusammensetzung des Metalles.

Charge No.	Silicium %				Mangan %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
7596	0,07	0,01	0,01	0,01	0,10	0,02	0,02	0,02
7598	0,04	n. best.	n. best.	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
7606	0,04	0,05	0,03	0,02	0,08	0,05	0,03	Spur
7635	0,13	0,07	0,05	0,06	0,19	0,08	0,09	0,10

Schlackenzusammensetzung.

Charge No.	SiO_2 %				MnO %				FeO %			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
7596	50,27	49,27	52,77	50,97	14,91	15,20	14,70	14,22	31,23	30,68	26,96	31,70
7598	51,96	51,10	50,30	51,48	21,65	19,09	17,50	16,72	22,59	26,12	28,26	26,03
7606	52,43	55,82	55,73	55,66	15,61	15,31	18,89	12,40	27,14	25,11	26,20	26,96
7635	52,94	51,72	52,28	52,90	21,84	20,44	19,06	16,36	23,18	24,21	26,26	29,15

Gewicht der Schlacke in Pfunden.

Chargen No.	1	2	3	4
7596	4020	4210	4350	4500
7598	2740	8110	3390	3550
7606	1940	2100	2400	2850
7635	1840	2320	2490	2900

Gewicht des *FeO* in der Schlacke in Pfunden.

Charge No.	1		2		3		4
7596	1255		1292		1173		1427
7598	619		812		958		924
7606	527		527		629		768
7635	427		562		654		845
Mittel	707		798		854		991
Zuwachs		91		56		137	

Es wurden somit aus dem Erze reduziert:

in der ersten Periode . . . . 314 Pfund
" " zweiten " . . . . 349 "
" " dritten " . . . . 268 "

Einundzwanzigstes Kapitel.

Der Martinprozess (Fortsetzung).

Wenden wir uns nun zum basischen Martinprozesse, so sind zunächst eine Reihe von Versuchen zu erwähnen, welche zeigen, in wie hohem Grade das Roheisen beim Einschmelzen gefrischt wird.

Zusammensetzung des Metalles in %	*C*	*Si*	*Mn*	*P*	*S*
Vor dem Einschmelzen	3,946	0,450	2,606	0,122	—
Nach " "	3,583	0,058	1,745	0,121	—
Vor dem Einschmelzen	3,971	0,441	2,783	0,117	—
Nach " "	3,438	0,181	1,897	0,118	—

Über den ganzen Verlauf der basischen Martincharge geben die folgenden Beispiele hinreichenden Aufschluss:

1. Schmelzen eines Einsatzes mit hohem Phosphorgehalte in einem englischen Eisenwerke. Nach F. W. Harbord.[1])

a) Metall.

Zusammensetzung in Prozenten	C	Si	P	S	Mn
Einsatz: 65 Teile Roheisen, 35 „ schmiedbares Eisen	2,300	0,870	2,300	0,230	0,960
Nach 4 Stunden: das Einschmelzen ist beendet	0,420	0,060	1,220	0,230	0,080
Nach abermals ½ Stunde	0,230	0,070	1,180	0,213	0,060
„ „ ½ „	0,178	0,070	1,000	0,206	0,088
„ „ ½ „	0,094	0,050	0,840	0,183	0,062
„ „ ½ „	0,075	0,040	0,700	0,170	0,064
„ „ ½ „	0,070	0,045	0,480	0,165	0,060
„ „ ½ „	0,060	0,050	0,330	0,157	0,085
„ „ ½ „	0,050	0,045	0,192	0,160	0,065
„ „ ½ „	0,045	0,025	0,116	0,137	0,080
„ „ ½ „	0,050	0,010	0,085	0,130	0,051
Nach Ferromanganzusatz	0,130	Spur	0,065	0,125	0,510

Fig. 66.

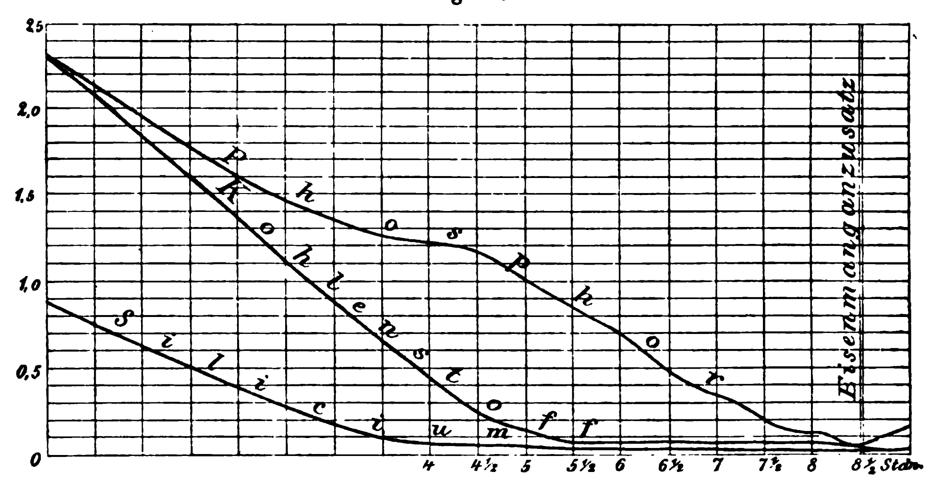


Fig. 66 stellt diese Verhältnisse im Schaubilde dar. Auffallend ist hier die bedeutende Abnahme des Kohlenstoffgehaltes; sie deutet auf sehr hohe Temperatur hin; der Phosphorgehalt hat sich beim Einschmelzen fast auf die Hälfte verringert.

1) Journ. Iron Steel Inst. 1886, II, p. 700.

Die zugehörigen Schlackenanalysen sind folgende:

	C-Gehalt d. Eisens	Schlacke							
		SiO_2 %	P_2O_5 %	Al_2O_3 %	MnO %	FeO %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %
Nach beendetem Einschmelzen	0,42	22,90	12,50	14,20	3,69	14,90	1,17	28,00	1,70
2 Stunden später . .	0,075	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	5,91	1,23	n. best	n. best.
Nach weiteren zwei Stunden .	0,045	17,20	16,19	12,20	2,64	13,30	2,31	33,60	2,27

2. Einsatz mit niedrigem Phosphorgehalte (nach Mehrtens.[1])

	C	Si	P	S	Mn	Cu
	Prozente					
Einsatz: 2,5 t Roheisen, 5 t Bessemerschienenenden	1,48	0,32	0,09	0,03	1,37	0,11
Nach 4 Stunden, bei höchster Temperatur des Bades	0,82	0,01	0,06	0,03	0,37	0,11
Nach weiteren 70 Minuten und 230 kg Erzzusatz	0,09	0,005	0,03	0,03	0,35	0,11
Nach Zusatz von 50 kg Ferromangan mit 40 % *Mn*	0,15	0,009	0,03	0,02	0,53	0,11

Der Verlauf des Prozesses ist dem früheren ähnlich; nur wurde beim Einschmelzen weniger Kohlenstoff verbrannt. Gegenüber dem saueren Martinbetriebe bleibt relativ viel Mangan unoxydiert.

3. Einsatz mit niedrigem Phosphorgehalt (Untersuchungen von W. Schmiedhammer.[2])

Der Einsatz enthielt:

Einsatz		Si	P	Mn	C	Fe
Eingesetztes Roheisen	%	0,945	0,070	1,710	3,430	93,845
	kg	28,35	2,09	51,90	102,90	2815,6
Eingesetzter Bessemerstahl	%	0,037	0,097	0,115	0,327	99,42
	kg	1,48	3,88	4,60	13,08	3977
Summe in kg		29,83	5,97	56,50	115,98	6792
Durchschnittsgehalt des Einsatzes in %		0,426	0,085	0,807	1,656	97,026

1) „Stahl u. Eisen“, 1891, S. 709.

2) „Stahl u. Eisen“, 1891, S. 549; Österr. Ztschr. f. B.- u. H.-W. 1893, S. 33.

Der gesamte Einsatz war auf einmal in den Ofen gegeben worden und benötigte 3 Stunden zum vollständigen Einschmelzen. Nach dieser Zeit wurde die erste Schlacke abgezogen und nach jeder Probenahme der Frischprozess durch Zusatz von Hammerschlag, der mit 25 % Kalkbrei zu Ziegeln geformt worden war, beschleunigt, bis der Kohlenstoffgehalt auf etwa 0,3 % herabgedrückt worden war. Von da an liess man das Bad ruhig auskochen.

Zusammensetzung des Metallbades.

Bemerkungen	No. d. Probe	Zeit der Probenahme nach Beginn d. Hitze		Zusammensetzung des Metallbades in Prozenten				
		h	m	*Si*	*P*	*Mn*	*C*	*Fe*
Durchschnittsgehalt des Einsatzes . .	—	—	—	0,426	0,085	0,807	1,656	97,026
Gleich nach d. Einschmelzen . . .	I	3	—	0,038	0,056	0,511	1,130	—
Nach 120 kg Hammerschlagzusatz . .	II	3	15	0,028	0,028	0,309	1,009	—
Nach 180 kg Hammerschlagzusatz . .	III	3	40	0,023	0,017	0,216	0,935	—
Nach 72 kg Hammerschlagzusatz . .	IV	4	—	0,016	0,013	0,216	0,614	—
Nach 48 kg Hammerschlagzusatz . .	V	4	15	0,016	0,013	0,220	0,429	—
Es wurde nichts mehr zugesetzt	VI	4	34	0,014	0,014	0,220	0,272	—
	VII	4	50	0,019	0,011	0,230	0,286	—
	VIII	5	5	0,023	0,013	0,223	0,245	—
	IX	5	25	0,023	0,011	0,194	0,218	—

Zusammensetzung der Schlacke.

No. der Probe	Zeit der Probeentnahme nach Beginn der Hitze		Zusammensetzung der Schlacke in Prozenten.						
	h	m	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
I	3	—	27,96	1,06	0,84	11,98	9,95	42,50	4,73
II	3	15	16,46	2,73	1,10	18,67	14,01	39,00	5,82
III	3	40	19,60	2,77	0,72	19,23	19,74	35,00	4,80
IV	4	—	18,56	2,74	1,21	21,97	12,68	36,00	5,60
V	4	15	16,16	2,24	0,76	28,37	11,59	36,50	6.14
VI	4	34	14,76	2,77	0,82	30,77	10.99	36,60	4,70
VII	4	50	14,20	2,81	2,84	26,81	9,76	36,40	6,48
VIII	5	5	14,64	2,69	2,91	25,05	10,14	36,50	6,78
IX	5	25	13,90	2,30	2,80	24,62	10.41	39,50	5,76

4. Einsatz mit niedrigem Phosphorgehalt (Untersuchungen des Verfassers).

Zusammensetzung des eingesetzten Eisenmaterials:

	Abfall	weisses Roheisen	graues Roheisen	Ferromangan
Kohlenstoff .	0,243	3,109	3,312	5,410
Silicium . .	0,039	0,140	1,701	2,411
Mangan . .	0,406	1,395	1,887	68,100
Phosphor . .	0,0773	0,0582	0,0619	0,2925
Schwefel . .	0,016	0,015	0,030	0,027

Zusammensetzung von Erz und Kalkstein:

	Erz	Kalkstein
Kieselsäure	0,90	2,29
Eisenoxydul	21,60	—
Eisenoxyd	43,95	1,12
Thonerde	4,47	3,27
Manganoxyduloxyd	3,55	—
Kalk.	0,074	51,37
Magnesia	1,57	0,704
Baryt	—	—
Schwefelsäure	0,065	—
Phosphorsäure	0,009	—
Kohlensäure und Wasser . .	23,95	41,23
Summe	100,138	99,984

Der Verlauf der Charge war folgender:

8ʰ — a. m. Einsetzen:	Abfälle	2,7 t
	weisses Roheisen	2,0 „
		4,7 t
	Kalk	0,32 t

8ʰ Beginn des Einsatzes,
12ʰ wurde die Schlacke abgezogen,
12ʰ 20ᵐ war das Bad vollständig eingeschmolzen; Entnahme der Probe I (hierauf Zusatz von 20 kg Erz),
12ʰ 50ᵐ Entnahme der Probe II, dann Zusatz von 0,1 t grauem Roheisen,
1ʰ 20ᵐ p. m. Entnahme von Probe III, dann Zusatz von 30 kg Ferromangan,
1ʰ 25ᵐ p. m. Abstich; Probe IV (Fertigprodukt).

Erzeugung:	Ingots	4,506 t
	Abfälle	0,1 „
	Summe	4,606 t

Zusammensetzung des Metallbades.

Zusammensetzung %	C	Si	Mn	P	S
Einsatz: 2,7 t Abfälle, 2,0 t Roheisen	1,463	0,082	0,827	0,0692	0,016
Probe I	0,532	0,007	0,294	0,0209	0,010
„ II	0,243	0,007	0,219	0,0133	0,016
„ III	0,208	0,006	0,273	0,0114	0,012
„ IV	0,275	0,929	0,602	0,0273	0,008

Die Oxydation von Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Mangan und Schwefel fand schon während des Einschmelzens in sehr erheblichem Masse statt. Der Erzzusatz bewirkte eine weitere Verminderung von Kohlenstoff und Mangan, Silicium blieb unverändert, der Schwefelgehalt stieg erheblich. Der Roheisenzusatz führt seinen ganzen Mangangehalt in das Metallbad, die übrigen Stoffe werden in der darauf folgenden 30 Minuten langen Schmelzzeit noch weiter oxydiert. Die Wirkung des Ferromanganzusatzes ist etwas komplizierter: Der Mangangehalt desselben entspricht 0,444 % des Metallbades; davon

gehen 0,329 % ins Metallbad und
reduzieren 0,064 „ aus der Schlacke 0,0140 % Phosphor,
während 0,051 „ ziemlich genau der Abnahme des Schwefels entsprechen
Summe 0,444 %.

Vom Siliciumgehalt des Ferromangans wurde etwa die Hälfte verschlackt, während die andere Hälfte ins Metallbad ging.

5. Einsatz mit niedrigem Phosphorgehalte (Untersuchungen des Verfassers).

	C	Si	Mn	P	S
vor dem Erzzusatz	0,244	0,014	0,192	0,026	0,045
nach „ „	0,128	0,010	0,192	0,027	0,044
vor dem Ferromanganzusatz	0,118	0,012	0,192	0,025	0,040
nach „ „	0,158	0,014	0,504	0,028	0,054
etwas später	0,144	0,015	0,498	0,029	0,050
vor dem Abstich	0,130	0,013	0,438	0,032	0,074

6. Einsatz mit niederem Phosphorgehalte (Untersuchungen des Verfassers).

	Zeit	C	Si	Mn	P	S
Einsetzen	6h —m	—	—	—	—	—
Nach dem Einsetzen	8h 30m	0,120	0,013	0,201	0,037	0,080
„ „ „	8h 45m	0,108	0,011	0,212	0,042	0,080
„ „ „	9h —m	0,107	0,009	0,224	0,041	0,085

	Zeit	C	Si	Mn	P	S
Vor dem Ferromanganzusatz . .	$9^h\ 10^m$	0,110	0,014	0,212	0,041	0,125
Nach 240 kg Ferromanganeinsatz	$9^h\ 15^m$	0,132	0,014	0,484	0,051	0,125
Nach 60 kg Ferromanganzusatz .	$9^h\ 20^m$	0,120	0,016	0,578	0,054	0,120
Vor dem Abstich	$9^h\ 25^m$	0,118	0,014	0,472	0,042	0,100
Nach 10 kg Ferrosiliciumzusatz	—	0,120	0,015	0,460	0,053	0,095

Bezüglich der Veränderungen, welche der Schwefelgehalt im Martinofen erleidet, müssen wir nochmals auf das bereits im 9. Kapitel des 1. Buches Gesagte zurückkommen, und wollen auch hier — wie in früheren Fällen — statt der Silicierungsstufe den Sättigungsgrad der Schlacken in Betracht ziehen. Unter Benutzung der früheren Angaben kommen wir zu folgender Tabelle:

Sättigungsgrad	Silicierungsstufe	Auf 100 Moleküle *RO*-Base entfallen in der Schlacke Moleküle			Teilungskoeffizient	Roheisenzusammensetzung in Prozenten			
		CaO	MnO	Summe	$\frac{S_{Schlacke}}{S_{Metall}}$	C	Si	Mn	P
4,883	0,36	32	20	52	2,18	0,132	0,013	0,418	0,025
4,853	0,36	23	25	48	5,87	0,108	0,011	0,188	0,059
4,827	0,34	24	25	49	4,68	0,122	0,011	0,190	0,041
4,473	0,37	23	19	42	2,87	0,098	0,011	0,187	0,024
4,453	0,38	23	30	53	3,01	0,116	0,013	0,392	0,046
3.585	0,45	17	30	47	3,74	0,118	0,010	0,178	0,057
3,571	0,47	23	25	48	1,45	0,132	0,014	0,484	0,051
3,549	0,48	23	25	48	2,02	0,120	0,016	0,578	0,054
3,480	0,45	27	27	54	6,10	0,164	0,029	0,215	0,037
3,426	0,50	27	27	54	3,58	0,112	0,026	0,237	0,041
3,411	0,49	28	29	57	10,96	0,315	0,030	0,294	0,041
3,385	0,52	17	34	51	3,37	0,140	0,012	0,189	0,055
3,218	0,52	25	27	52	2,77	0,120	0,015	0,468	0,053
3,206	0,53	26	26	52	1,74	0,110	0,014	0,212	0,041
3,141	0,54	25	28	53	2,65	0,118	0,014	0,472	0,042
3.125	0.54	26	27	53	2,91	0,108	0,011	0,212	0,042
3,004	0,56	26	26	52	3,39	0,107	0,009	0,224	0,041
2,869	0,58	26	27	53	2,94	0,120	0,013	0,201	0,037

Vergleicht man die vorstehenden Daten mit jenen über die Schwefelverteilung zwischen Hochofenschlacken und Roheisen, so fallen uns zunächst die ausserordentlich niederen Werte der Teilungskoeffizienten beim Martinprozesse auf, die — weil die (hier allein betrachteten basischen) Martinofenschlacken noch basischer sind als die Hochofenschlacken — wohl nur aus dem niederen Kohlenstoff- und Mangangehalte des Martinmetalles und dem

niederem $CaO + MnO$-Gehalte der Schlacken erklärt werden können. Überdies zeigt ein Vergleich dieser beiden Zusammenstellungen auch, dass der Einfluss der Temperatur auf den Teilungskoeffizienten offenbar kein allzu bedeutender sein kann. Der höchste Wert des Teilungskoeffizienten fällt mit dem höchsten Kohlenstoffgehalte des Stahles und mit dem höchsten $CaO + MnO$-Gehalte der Schlacke zusammen. Die Regelmässigkeit kommt hier jedoch weniger zum Ausdruck, weil sich ein grosser Teil der angeführten Analysen auf Untersuchungsreihen bezieht, die von verschiedenen Martinofenchargen in den aufeinanderfolgenden Stadien des Prozesses durchgeführt wurden, wobei das Gleichgewicht zwischen Metall und Schlacke wohl kaum erreicht worden sein dürfte. Überdies erleidet das Gleichgewicht infolge des fortschreitenden Frischprozesses andauernd eine Störung.

Fassen wir die Studien über den Teilungskoeffizienten beim Hochofen-, Thomas- und Martinprozesse nochmals zusammen, so gelangen wir zu folgenden Punkten:

1. Die Ausseigerung von Sulfiden und Oxyden (die sogenannten „Einschlüsse") kommen hauptsächlich in basischem Materiale vor, sind aber durch einen kleinen Ferrosiliciumzusatz mit Sicherheit zu vermeiden.

2. Um möglichst schwefelarmes Material darzustellen, muss man auf den „Teilungskoeffizienten" zwischen Schlacke und Metall Rücksicht nehmen. Je kohlenstoff- und manganreicher das Metall, und je basischer (wenigstens bis zu einer gewissen Grenze) und kalk- und manganreicher die Schlacke ist, desto mehr Schwefel geht in die Schlacke, und um so weniger bleibt im Metalle zurück.

3. Hoher Phosphorgehalt des Metalles erschwert die Schwefelabscheidung.

4. Da sich der Schwefelgehalt des Metalles nur dem Teilungskoeffizienten entsprechend vermindert, empfiehlt es sich, um ein recht schwefelarmes Material zu erzielen, die schon mit Schwefel gesättigte Schlacke abzuziehen und nochmals Schlacke zu bilden.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Abarten des Martinprozesses.

Um die Produktionsfähigkeit der Martinöfen zu heben, wurden mancherlei Abänderungen derselben vorgenommen, deren wichtigste hier kurz besprochen werden mögen:

1. Würtenbergers Verfahren.

Zur Beschleunigung des Frischprozesses blies Würtenberger im Eisenwerke Phönix bei Ruhrort Wind in das Metallbad ein (1870). Er benutzte Düsenrohre, die an eine Windleitung angeschlossen werden konnten; die Windpressung betrug etwa $^{3}/_{4}$ kg pro 1 cm^2. Leider waren die Kosten des Verfahrens zu gross, so dass es nach einigen Jahren wieder aufgegeben wurde.[1])

2. Kombiniertes Bessemer-Martinverfahren.

Das Eisen wurde im Bessemerkonverter vorgefrischt, und dann im saueren Martinofen fertig entkohlt. Das Verfahren stand in Neuberg (Raffinierverfahren) von 1872 bis zur Einstellung des Bessemerbetriebes (1889) dauernd in Verwendung.

Später (1888 nach Einführung der basischen Martinöfen) wurde ein ähnliches Verfahren in Witkowitz angewendet. Das im Konverter vorgefrischte Eisen[2]) wurde im basischen Martinofen vollständig entkohlt und entphosphort. Da das Verfahren kostspieliger als das Thomasverfahren ist, konnte es nur dort Eingang finden, wo ein zu hoher Siliciumgehalt des Roheisens vor dem Eintragen in den basischen Martinofen entfernt werden soll.

3. Kombiniertes Martinverfahren. Im Jahre 1893 hat man in Neuberg folgendes Verfahren zur Herstellung von harten Stahlsorten benutzt. Das Roheisen wird im basischen Martinofen mit oder ohne Erzzusatz entkohlt und entphosphort, und dann im saueren Martinofen rückgekohlt. Ein Beispiel wird genügen:

	C	*Si*	*Mn*	*P*	*S*
Metall aus dem basischen Martinofen .	0,145	0,011	0,416	0,0214	0,016
Nach Rückkohlung im saueren Martinofen	0,616	0,016	0,272	0,0251	0,013
Nach Zusatz von Ferromangan	0,992	0,246	0,551	0,0319	0,014

Der so erhaltene Stahl wird als basischer Raffinierstahl bezeichnet.

---

1) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1882, S. 295.

2)

Vor dem Blasen . .	3,39 % *C*,	0,95 % *Si*,	1,77 % *Mn*
Nach „ „ . .	3,03 „ „	0,26 „ „	0,75 „ „

Im Jahre 1897 wurde in Kladno das Bertrand-Thiel-Verfahren eingeführt, das seither auch anderwärts Anwendung fand. Bei diesem Verfahren werden zwei basische Martinöfen benutzt, deren erster zum Vorfrischen dient, während im zweiten fertig gefrischt wird. Der Prozess verläuft in folgender Weise.

In den ersten Ofen wird zunächst ein Teil des Erzes und des Kalksteins, dann das vorrätige Roheisen (in festem Zustande), endlich geschmolzenes Roheisen vom Hochofen (welches die Hauptmenge bildet) eingesetzt. Nach Beginn des Kochens wird nochmals Erz und Kalkstein zugesetzt. Man trachtet ein fast völlig siliciumfreies Metall mit etwa 0,2 % Phosphor und 2,5 % Kohlenstoff zu erhalten. Nach etwa 2½ Stunden wird das Metall ruhiger.

Inzwischen hat man in den zweiten Ofen schmiedbares Eisen eingesetzt, worauf das flüssige Metall aus Ofen I chargiert und Erz zugesetzt wird.

Den Verlauf des Prozesses zeigen folgende[1]) Angaben.

	C	*Si*	*P*	*Mn*
	Prozente			
Erster Ofen.				
Einsatz, bestehend aus flüssigem Roheisen . .	3,52	0,51	1,36	0,45
Nach 45 Minuten und zweimaligem Zusatz von Erz und Kalk	3,55	0,34	1,30	0,42
Nach abermals 20 Minuten und einmaligem Zusatz von Erz und Kalk	3,45	0,15	0,93	0,42
Nach abermals 20 Minuten und einmaligem Zusatz von Erz und Kalk	3,05	0,04	0,39	0,10
Nach abermals 20 Minuten und einmaligem Zusatz von Erz und Kalk	2,65	0,04	0,04	0,06
Nach abermals 37 Minuten und einmaligem Zusatz von Erz; beim Abstechen, 2 Stunden 22 Minuten nach dem Einsatz	2,50	0,04	0,09	0,10
Zweiter Ofen.				
38 Minuten nach dem Einlassen des Metalles aus dem ersten Ofen	0,81	0,04	0,05	0,06
Nach abermals 20 Minuten	0,35	0,02	0,02	0,05
„ „ 20 „	0,19	0,02	0,01	0,05
„ „ 20 „	0,18	0,02	0,01	0,23
„ „ 20 „ beim Abstechen aus dem zweiten Ofen, 2 Stunden 0 Minuten nach dem Einbringen in diesen Ofen . . .	0,15	0,02	0,01	0,32

Die Zunahme des Mangangehaltes gegen Ende der Charge ist auf den erfolgten Zusatz von Ferromangan zurückzuführen.

1) Ledeburs Handbuch der Eisenhüttenkunde, III, S. 1015 entnommen.

No.	Zeit Min.	Zeit Sek.	Charge: Bezeichnung der Probe	Gewicht des Metalles Pfund	Sinter Pfund	Eisenerz Pfund
263	9	50 a. m	Nach Abziehen der Schlacke bleibt von Charge No. 263 im Ofen zurück . . .	—	—	—
264	10	20 „ „	Chargiert	—	4200	—
	11	— „ „	Bad vor dem ersten Metallzusatz	90000	—	—
	11	— „ „	Schlacke vor dem ersten Metallzusatz . .	—	—	—
	11	05 „ „	Das erste Cupolofeneisen zugesetzt . . .	15800	—	—
	—	—	Berechnete Mischung	—	—	—
	11	15 „ „	Bad nach der ersten Reaktion	105800	—	—
	—	—	Es wurden oxydiert, Prozent	—	—	—
	11	15 „ „	Schlacke nach der ersten Reaktion . . .	—	—	—
	11	25 „ „	Chargiert	—	—	—
	11	45 „ „	Bad vor dem zweiten Metallzusatz . . .	105800	—	—
	11	45 „ „	Schlacke vor dem zweiten Metallzusatz . .	—	—	—
	11	50 „ „	Zusatz des zweiten Cupolofeneisens . . .	14800	—	—
	—	—	Berechnete Mischung	—	—	—
	12	— „ „	Bad nach der zweiten Reaktion	120600	—	—
	—	—	Es wurden oxydiert, Prozent	—	—	—
	12	— „ „	Schlacke nach der zweiten Reaktion . . .	—	—	—
	12	05 p. m.	Chargiert	—	—	2700
	12	40 „ „	„	—	—	—
	12	50 „ „	„	—	—	—
	1	20 „ „	Bad vor dem dritten Metallzusatz . . .	120600	—	—
	1	20 „ „	Schlacke vor dem dritten Metallzusatz . .	—	—	—
	2	05 „ „	Zusatz des dritten Cupolofeneisens . . .	5000	—	—
	—	—	Berechnete Mischung	—	—	—
	2	15 „ „	Bad nach der dritten Reaktion	125600	—	—
	—	—	Es wurden oxydiert, Prozent	—	—	—
	2	15 „ „	Schlacke nach der dritten Reaktion . . .	—	—	—
	2	15 „ „	Abstechen der Schlacke	—	—	—
	2	15 „ „	Ende der Charge, Probe aus der Gusspfanne	—	—	—

3. Der sogenannte „kontinuierliche Martinprozess“ oder das Talbot-Verfahren[1]) (1899) beruht auf der Anwendung eines sehr grossen Kippofens, welcher das bequeme Abgiessen von Schlacke und Metall gestattet. In diesem Ofen wird das Metall unter Zusatz von Erzen, Walzensinter und Kalkstein gefrischt; lässt die Einwirkung nach, so wird die Schlacke abgegossen und wenn nötig ein neuer Zusatz gegeben. Nach hinreichender Frischung wird ein Teil des Metalles abgegossen, worauf man zu dem zurückbleibenden Reste frischen Einsatz bringt u. s. f. — Der Zweck des Verfahrens ist, die Temperaturschwankungen zu ver-

1) Journ. Iron steel Inst. 1900, I; „Stahl und Eisen“ 1902, p. 717.

Charge				Zusammsetzung des Metalles					Zusammensetzung der Schlacke			
Schlacke Pfund	Kalkstein Pfund	Manganerz Pfund	Reaktion	C %	S %	P %	Mn %	Si %	Fe %	SiO_2 %	P_2O_5 %	Mn_2O_3 %
—	—	—	—	—	—	4,350	—	—	13,51	11,01	9,98	7,76
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,06	0,044	0,019	0,08	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2,050	—	—	33,28	6,30	4,70	—
—	—	—	—	3,80	0,059	0,836	0,68	0,47	—	—	—	—
—	—	—	—	0,62	—	0,142	—	—	—	—	—	—
—	—	—	gut	0,34	0,051	0,057	0,13	—	—	—	—	—
—	—	—	—	45,00	—	60,000	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4,770	—	—	14,98	12,58	10,94	—
2500	1700	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,08	0,044	0,025	0,12	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4,060	—	—	21,74	10,21	9,30	—
—	—	—	—	3,80	0,056	0,864	0,60	0,34	—	—	—	—
—	—	—	—	0,54	—	0,128	—	—	—	—	—	—
—	—	—	gut	0,35	0,052	0,069	0,14	—	—	—	—	—
—	—	—	—	35,00	—	46,000	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4,820	—	—	18,42	11,58	11,05	—
—	1700	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,06	0,016	0,021	0,12	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,60	—	—	—
—	—	—	—	3,80	0,056	0,864	0,60	0,34	—	—	—	—
—	—	—	—	0,21	—	0,055	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,06	0,042	0,028	0,16	—	—	—	—	—
—	—	—	—	71,00	—	49,000	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,03	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4,14	—	—	15,87	11,42	9,49	8,11
—	—	—	—	0,14	0,038	0,030	0,39	—	—	—	—	—

meiden, die in einem gewöhnlichen Martinofen durch das Eintragen frischer Körper, das Ablassen von Schlacke und Eisen u. s. w. hervorgebracht werden.

Der Verlauf des Prozesses ist aus vorstehenden Beispielen ersichtlich:

Gewicht der produzierten Ingots	39100	Pfund
„ „ „ Schlacke	1850	„
Summe	40950	Pfund

Zeit vom Beginn bis zum Abstich der Charge . 3^h 10^m

C. Tiegelstahl.

(Gussstahl im engeren Sinne.)

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Tiegelstahlerzeugung.

Der Erfinder der Gussstahlerzeugung im Tiegel war der in der Nähe von Sheffield wohnende englische Uhrmacher Benjamin Huntsman (1740), doch erzeugte man lange Zeit nur kleine Blöcke, bis es der (im Jahre 1811 gegründeten) Firma Fr. Krupp in Essen durch Ausgiessen vieler Tiegel in eine Gussform und nachherigem Schmieden unter Dampfhämmern gelang, fast beliebig grosse Tiegelstahlblöcke von genügender Dichte herzustellen.

Die Verwendung des Tiegelstahles zum Form- oder Façonguss gelang zuerst der Bochumer Gussstahlfabrik (1851); seither wird aber Façonguss meist aus Martinstahl hergestellt. Die Herstellung von Gussstücken aus weichem Flusseisen in Tiegeln (der Mitisguss) gelang — wegen der hohen Schmelztemperatur dieses Materiales — erst spät; man verwendet hierzu Öfen, die mit Petroleum oder Petroleumabfällen geheizt werden.

Während man ursprünglich nur bezweckte, durch Umschmelzen von Schweissstahl in Tiegeln homogeneren Flussstahl zu gewinnen, kann das Verfahren doch auch Anwendung zum Umschmelzen von Flussstahl anderer Provenienz, zur Stahldarstellung durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeisen (Legierstahl) oder durch Schmelzen von Roheisen mit Erzen (Uchatiusstahl oder Erzstahl) finden. Endlich werden durch geeignete Zusätze (Wolfram, Chrom u. s. w.) die sogenannten „Spezialstahle hergestellt. Überdies wird auch der Martinstahlprozess mit der Tiegelstahlerzeugung kombiniert.[1])

Die Tiegel werden aus gemahlenen alten Tiegeln, Graphit (möglichst arm an Alkalien, Erden, Eisenoxyd u. s. w. — andernfalls muss er vorher gereinigt werden) und so viel frischem feuerfesten Thon,[2]) dass die Masse bildsam wird, hergestellt. Der

---

1) Die Idee, geschmolzenen Martinstahl in vorgeheizten Tiegeln zu „raffinieren" und so Brennmaterial zu sparen, wurde im Jahre 1896 vom Verfasser der Firma Bihler vorgeschlagen.

2) Der gleichfalls rein sein muss, und nicht viel Schwefel enthalten darf.

Graphitzusatz verhindert eine Entkohlung des Tiegelinhaltes beim Schmelzen, begünstigt aber eine Anreicherung des Siliciumgehaltes und bewirkt (im Gegensatz zu Thontiegeln) ruhigen Fluss und dichte Güsse, weil das Eindringen oxydierend wirkender Gase durch die glühende Tiegelwand erschwert wird. Die angefeuchtete Masse wird zu Tiegeln geformt, sehr vorsichtig getrocknet und unmittelbar vor dem Gebrauche bei Rotglut gebrannt. Die Grösse der Tiegel schwankt zwischen 10 und 25 kg Inhalt und mehr. Sie werden mit einem Deckel bedeckt, dessen runde, mit einem Thonpfropf zu verschliessende Öffnung dazu dient, den Tiegelinhalt zu untersuchen, ohne den Deckel entfernen zu müssen.

Obwohl gute Tiegel 2 bis 3 Schmelzen aushalten, werden dieselben doch meist nur einmal benutzt, um ein Leckwerden derselben sicher zu vermeiden.

Das Erhitzen der Tiegel erfolgt bei kleinen Anlagen in Tiegelschachtöfen oder in Piatöfen, bei grösseren Anlagen aber in Tiegelöfen mit Gasfeuerung, die nach dem Siemensschen Regenerativprinzip konstruiert sind.

Der Brennstoffverbrauch ist sehr bedeutend; er beträgt pro 100 kg Tiegelstahlerzeugung:

bei vorzüglicher Steinkohle etwa	120 kg
„ aschenreicher „ „	150—160 „
„ Braunkohle	200—400 „

Das zur Verwendung kommende Stahlmaterial (Puddel- oder Frischfeuerstahl, aber auch Cementstahl und selbst Bessemer- und Martinstahl) soll möglichst rein sein und besonders wenig Schwefel und Phosphor enthalten. Bei der Auswahl des Einsatzes ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass beim Schmelzen in Graphittiegeln der Kohlenstoffgehalt um etwa 0,1 % zunimmt. Der eingesetzte Stahl wird zu etwa fingerdicken, vierkantigen Stäben ausgereckt, in Wasser gehärtet und in Stücke zerbrochen, die nach dem Aussehen des Bruches sortiert werden.

An Zusätzen verwendet man:

1. Für sehr harten Werkzeugstahl Ferrochrom oder Ferrowolfram;

2. zur Vermeidung der Gasentwicklung beim Giessen und um den Stahl leichter schmiedbar zu machen, Braunstein oder (weniger zweckmässig) Ferromangan; doch ist hierbei Vorsicht

nötig, weil der Stahl um so weniger Mangan verträgt, je kohlenstoffreicher er ist;

3. zur Herstellung von Tiegelstahl-Formguss einen mässigen Zusatz von phosphorarmem, grauem Roheisen oder Ferrosilicium.

In neuerer Zeit finden auch die nach dem Goldschmidtschen Verfahren hergestellten kohlenstofffreien Metalle Anwendung.

Gewöhnlich werden die gut getrockneten, aber noch nicht gebrannten Tiegel kalt beschickt, im Glühofen bei direkter Rotglut gebrannt und dann sofort in den schon glühenden Tiegelofen eingesetzt.

Die Glühöfen (gewöhnlich Flammöfen mit Rostfeuerung) werden erst nach dem Einsetzen der Tiegel angeheizt, 10 Stunden im Feuer belassen, die Tiegel entfernt und nun der Ofen auskühlen gelassen.

Manchmal werden auch die leeren Tiegel wie früher im Glühofen vorgewärmt, in den Tiegelofen eingesetzt und erst hier mittels Fülltrichtern beschickt.

Die gefüllten Tiegel werden im Schmelzofen mit Deckeln bedeckt und nun beginnt das Schmelzen. Durch Eintauchen von Eisenstangen überzeugt sich der Schmelzer von dem Flüssigkeitsgrade und der Beschaffenheit des Tiegelinhaltes. Gleich nach dem Einschmelzen kommt der Stahl ins „Kochen“ (Bildung von CO). Die Schlacke ist anfangs schwarz und wird später lichter. Das Garwerden erkennt man daran, dass an der eingetauchten Probestange nur mehr wenig Stahl haften bleibt und dieser auch nicht mehr Funken sprüht.

Nachdem der gargewordene Stahl noch einige Zeit „abgestanden“ ist oder „nachgekocht“ hat, entfernt man den Tiegel aus dem Ofen und schreitet zum Giessen, wobei die Schlacke mittels einer Eisenstange zurückgehalten wird.

Bei Güssen, zu denen mehrere Tiegel verwendet werden, muss darauf geachtet werden, dass der Strahl des geschmolzenen Metalles nicht einen Augenblick unterbrochen werde, da sonst Ungänzen („Kaltschweisse“) entstehen würden. Bei Mitisgüssen benutzt man eine heizbare Giesspfanne; sie erhalten stets Aluminiumzusatz. Der Tiegelstahl soll ruhig fliessen und in der Form nicht steigen. Der Calo bei der Tiegelstahlerzeugung beträgt 2 bis 4 %.

Die chemischen Vorgänge im Tiegel sind folgende.

Der Einsatz enthält stets Oxyde (Rost, Hammerschlag, eingeschlossene Schlacke) und überdies ist in den Tiegeln Luft enthalten. Infolgedessen entsteht beim Schmelzen zunächst eine eisenreiche Schlacke, welche auf den Kohlenstoffgehalt des Stahles oxydierend einwirkt, so dass Kohlenoxyd gebildet wird (Kochen). Bei graphitarmen Tiegeln kann somit eine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes eintreten.

Beim weiteren Schmelzen wird die Schlacke eisenärmer, weil ein Teil derselben durch den Kohlenstoff des Einsatzes reduziert, und auch Tiegelmasse aufgelöst wird. Hierdurch wird die Schlacke dünnflüssiger und verliert ihre oxydierende Wirkung, so dass Kohle aus dem Graphittiegel aufgenommen werden kann. Gleichzeitig wird aus den Tiegelwänden Silicium reduziert und vom Stahle aufgenommen, was durch hohe Temperatur und hohen Kohlenstoffgehalt des Stahles befördert wird.

Die folgenden (Ledeburs Handbuch der Eisenhüttenkunde entnommenen) Beispiele bestätigen das oben Gesagte:

Thontiegel mit nur 5% Kokszusatz (also etwa 4% C.[1])

	C	Si	Mn
Schweissstahl vor dem Schmelzen	0,78	0,10	0,17
Daraus gewonnener Tiegelstahl nach einmaligem Schmelzen	0,70	0,14	0,12
Tiegelstahl	0,45	0,08	0,11
Derselbe, nochmals geschmolzen	0,33	0,10	n. best.
Tiegelstahl	1,26	0,20	1,40
Derselbe, nochmals geschmolzen	1,03	0,48	0,83

Graphittiegel mit etwa 25% Kohlenstoff.[2])

	C	Si	Mn
Schweissstahl vor dem Schmelzen	0,73	0,02	0,13
Daraus gewonnener Tiegelstahl nach einmal. Schmelzen	0,75	0,08	0,18
Schweissstahl vor dem Schmelzen	0,94	0,10	0,26
Daraus gewonnener Tiegelstahl nach einmal. Schmelzen	0,74	0,10	0,26

1) Müller, „Stahl und Eisen" 1885, S. 182 und 1896, S. 700.

2) Ledebur, Stahl und Eisen 1885, S. 371.

Tiegel aus 3 Teilen Graphit und $3^1/_4$ Teilen Thon, also mit etwa 40% Kohlenstoff.[1]

	C	*Si*	*Mn*
Schweissstahl vor dem Schmelzen	0,49	0,02	0,24
Tiegelstahl hieraus, nach einmaligem Schmelzen . .	1,19	0,36	n. best.
„ „ „ zweimaligem „ . . .	1,27	0,63	0,22
Schweisseisen vor dem Schmelzen	0,05	0,02	0,08
Tiegelstahl hieraus, nach einmaligem Schmelzen . . .	0,25	0,08	n. best.
„ „ „ zweimaligem „ . . .	0,35	0,26	„ „

Englischer Tiegel mit etwa 50% Kohlenstoff.[1]

	C	*Si*	*Mn*
Schweissstahl vor dem Schmelzen.	1,12	0,02	0,18
Tiegelstahl daraus, nach einmaligem Schmelzen . . .	1,15	0,35	n. best.
„ „ „ zweimaligem „ . . .	1,10	0,61	0,14
Schweisseisen vor dem Schmelzen	0,09	0,02	0,09
Tiegelstahl hieraus, nach einmaligem Schmelzen . .	0,32	0,20	n. best.
„ „ „ zweimaligem „ . .	0,39	0,39	0,10

Tiegel aus 5 Teilen Graphit und 1 Teil Thon, also mit etwa 70% Kohlenstoff.[1]

	C	*Si*	*Mn*
Schweissstahl, vor dem Schmelzen	0,91	0,03	0,21
Tiegelstahl hieraus, nach einmaligem Schmelzen . . .	1,13	0,31	n. best.
„ „ „ zweimaligem „ . . .	1,45	0,62	0,19
Schweisseisen, vor dem Schmelzen	0,04	Spur	0,11
Tiegelstahl hieraus, nach einmaligem Schmelzen . . .	0,72	0,29	n. best.
„ „ „ zweimaligem „ . . .	0,67	0,62	0,09

Im allgemeinen ist die *C*- und *Si*-Anreicherung in den kohlenstoffreichsten Tiegeln am stärksten, doch können Nebenumstände (Eindringen oxydierender Gase) mitwirken.

Der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes der Tiegel auf die Siliciumanreicherung ergiebt sich aus folgendem Versuche Reisers,[2])

1) Müller, l. c.

2) Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde III, S. 958.

bei welchen der gleiche Einsatz (30 % Rohstahl und 70 % Schmiedeeisen) in verschiedenen Tiegeln geschmolzen wurde:

Bauxittiegel	mit 9 % Kohlenstoffgehalt	.	0,144 % *Si*
Gewöhnlicher Tiegel	„ 28 „ „	.	0,274 „ „
„ „	„ 40 „ „	.	0,392 „ „

Eigentümlich ist die verschiedene Wirkung des Mangans, je nachdem es als Metall oder als Braunstein zugesetzt wird. In ersterem Falle wird es oxydiert und geht in die Schlacke, im zweiten Falle wird es reduziert und geht in das Eisen:

	C	*Si*	*Mn*
Der Rohstahl enthielt	1,29	0,01	0,12
Tiegelstahl hieraus, ohne Manganzusatz in Tiegeln mit etwa 40 % Kohlenstoff geschmolzen	1,24	0,24	0,15
Ein Einsatz aus 100 Teilen Rohstahl und 2 Teilen Ferromangan enthielt	1,34	0,05	1,01
Stahl hieraus in Tiegeln mit 40 % Kohlenstoff geschmolzen, enthielt	1,86	0,49	0,75
Rohstahl ohne Ferromangan vor dem Schmelzen . .	0,73	0,02	0,13
Daraus erzeugter Stahl.	0,75	0,08	0,18
Rohstahl mit 1/28 seines Gewichtes (Ferromangan) . .	0,92	0,04	2,63
Daraus erzeugter Stahl	2,81	0,37	1,32

Diese Wirkung des Manganzusatzes wächst mit der Länge des Abstehens im Tiegel, wie folgende Versuche Müllers[1]) zeigen.

	C	*Si*	*Mn*
Einsatz mit Ferromanganzusatz vor dem Schmelzen .	1,03	0,14	2,45
Erzeugter Stahl nach 1/4 stündigem Abstehen	1,04	0,19	1,82
„ „ „ 1 3/4 stündigem „ bei hoher Temperatur	1,36	0,64	0,83

Die entgegengesetzte Wirkung des Braunsteins zeigt sich in folgendem Versuche Müllers. Bei zweimaligem Schmelzen von Schweissstahl in Tiegeln mit 40 % Kohlenstoff unter jedesmaligem Zusatz von 1 % Braunstein ergab sich:

	C	*Si*	*Mn*
Einsatz vor dem Schmelzen	0,91	0,05	0,14
Erzeugter Stahl, nach einmaligem Schmelzen . . .	1,31	0,20	0,56
„ „ „ zweimaligem „	1,62	0,35	0,71

1) „Stahl und Eisen" 1886, S. 698.

Die Erklärung dieser Erscheinung ergiebt sich aus der verschiedenen Zusammensetzung der Schlacke. Setzt man einem manganarmen Stahl Braunstein zu, so entsteht beim Schmelzen eine beträchtliche Menge manganreicher Schlacke. In derselben überwiegt die Konzentration des *MnO* jene des *FeO* so bedeutend, dass beträchtliche Mengen von Mangan reduziert werden. Beim Schmelzen eines manganreichen Einsatzes hingegen entsteht (weil der Eisengehalt trotzdem weit überwiegt) anfangs eine geringe Menge *FeO*-reiche Schlacke, aus welcher *Fe* durch *Mn* reduziert wird; überdies reagieren die kieselsäurereichen Tiegelwände auf das damit in Berührung stehende Metall unter Reduktion von *Si* und Bildung einer *MnO*-reichen Schlacke.

O. Thallner[1]) giebt in einem Schaubilde (Fig. 67) eine übersichtliche Darstellung über den Einfluss verschieden kohlenstoffreicher Tiegel auf den Kohlenstoffgehalt von Stahl, der aus einem Einsatze mit 0,4 % *C*, 0,1 % *Si* und 0,8 % *Mn* geschmolzen wurde.

Fig. 67.

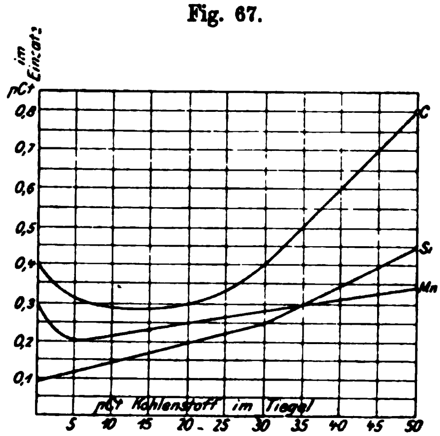
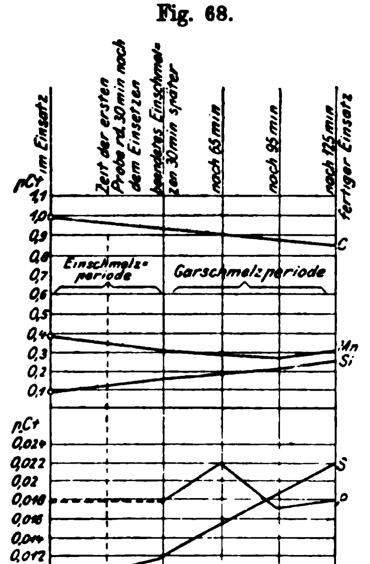


Fig. 68.



1) Zeitschr. d. Ver. d. Ingen. 1900, S. 422.

Fig. 68 giebt nach demselben den Verlauf des Schmelzens bei Anwendung kohlenstoffarmer Tiegel, die neben etwa 20 % Graphit 0,05 % Schwefel enthielten.

D. Umschmelzen des Roheisens.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Das Umschmelzen des Roheisens.

Das Umschmelzen des Roheisens erfolgt entweder in Tiegeln, in Flammöfen oder in Cupolöfen.

a) Umschmelzen des Roheisens in Tiegeln.

Man verwendet entweder Thon- oder Graphittiegel, die meist in Schachttiegelöfen mit Rost (zweckmässig in den tragbaren Piatschen Tiegelöfen), seltener in Flammöfen erhitzt werden. Als Brennmaterial verwendet man Koks. Das umzuschmelzende Eisen wird in kleine Stücke zerschlagen und möglichst dicht in den Tiegel gelagert, dann dieser durch einen aufgelegten Deckel geschlossen und in den Ofen eingesetzt. Das Schmelzen dauert 2 bis 3 Stunden, doch lässt man den Tiegel (um Überhitze zu erhalten und dann leichter giessen zu können) noch einige Zeit nach eingetretener Schmelzung im Feuer.

Man rechnet beim Giessen auf etwa 2 % Verlust. Der Brennstoffverbrauch beträgt durchschnittlich etwa 100 kg Koks auf 100 kg umzuschmelzendes Roheisen und sinkt kaum auf 75 kg.

Durch den Sauerstoff der im Tiegel enthaltenen Luft und der am Eisen haftenden Oxyde, sowie durch den Einfluss der Tiegelmaterialien erleidet das Roheisen beim Umschmelzen ähnliche Veränderungen, wie wir sie beim Tiegelstahl kennen gelernt haben.

Müller[1]) fand die Zusammensetzung weissen Roheisens vor und nach dem Umschmelzen in Graphittiegeln (aus 3 Teilen Graphit und $3^1/_4$ Teilen Thon gefertigt) wie folgt:

	C	*Si*	*Mn*
Vor dem Umschmelzen	3,59	0,07	2,04
Nach einmaligem Umschmelzen	3,71	0,57	1,91
„ zweimaligem „	3,77	0,76	1,85
„ dreimaligem „	3,63	1,07	1,85

1) „Stahl und Eisen" 1885, S. 181.

Nach viermaligem Umschmelzen war dasselbe völlig grau geworden.

Boussignault[1]) fand die Zusammensetzung weissen Roheisens.

Bestandteile %	vor dem Umschmelzen	nach dem Umschmelzen
Kohlenstoff	3,80	3,44
Silicium	0,42	0,66
Mangan	2,58	1,75
Phosphor	0,07	0,08
Schwefel	0,10	0,02

Die bedeutende Abnahme des Kohlenstoffgehaltes lässt vermuten, dass hier graphitarme Tiegel benutzt wurden.

b) Umschmelzen des Roheisens in Flammöfen.

Das Innere der zum Umschmelzen des Roheisens dienenden Flammöfen wird aus Chamotteziegeln; das Gewölbe entweder gleichfalls aus solchen, oder aus Dinasbriks hergestellt. Der Herd wird auf einer Lage von Sand, Brocken- oder Chamotteziegeln aus Masse ausgestampft. Sie haben meistens Rostfeuerungen, doch kommen auch Flammöfen mit Siemensfeuerung vor.

Bei unterbrochenem Betriebe bringt man das Roheisen in den kalten Ofen und beginnt erst nach dem Schliessen der Einsatzthüren mit dem Feuern. Auch hier schreitet man erst einige Zeit nach dem Schmelzen zum Abstechen, bezw. zum Giessen.

Bei Siemensöfen bringt man das Roheisen in den völlig angeheizten Ofen.

Das Schmelzen dauert bei Rostfeuerungen 5 bis 6 Stunden (wenn mehrere Einsätze nach einander folgen, der Ofen, also schon warm ist, nur 3 bis 4 Stunden) bei Siemensöfen etwa 2 Stunden.

Der Brennstoffverbrauch schwankt bei Rostfeuerung pro 100 kg Roheiseneinsatz zwischen 25 und 100 kg, gewöhnlich zwischen 50 und 70 kg Steinkohle (bei Braunkohle, Holz oder Torf entsprechend mehr); bei Siemensöfen (in Teplitz) beträgt er (bei einem einmaligen Roheiseneinsatze von 6,5 t) etwa 45 kg Braun-

1) Ann. de chimie et de phys., 5ème Serie, 5, p. 236.

kohle pro 100 kg Einsatz. Der **Abbrand** beträgt 5 bis 8 % des Einsatzes.

Die Zusammensetzung des Roheisens erleidet beim Umschmelzen in Flammöfen gleichfalls eine Veränderung: Eisen, Mangan und Silicium werden oxydiert; Kohlenstoff erst dann, wenn der Gehalt an Mangan und Silicium bedeutend gesunken ist (weshalb man, wo der Kohlenstoffgehalt des Roheisens ungeändert bleiben soll, Roheisen mit etwa 2 % Mangan einsetzt). Doch kann, namentlich bei hoher Temperatur, wie in Gasflammöfen, auch der Kohlenstoffgehalt abnehmen:

	Roheisen			
	A		B	
	vor	nach	vor	nach
	dem Umschmelzen			
Kohlenstoff	3,70	3,12	3,995	3,179
Silicium	0,135	0,021	0,205	0,025
Mangan	1,737	0,259	2,074	0,278
Phosphor	0,103	0,030	0,075	0,056
Schwefel	0,057	0,032	0,058	0,034

Der Mangangehalt verändert sich um etwa $^1/_3$ bis $^2/_3$ (bei höherer Temperatur und längerem Schmelzen auch mehr). Phosphor, Kupfer, Arsen und Antimon werden (bei grauem Roheisen) nicht oxydiert (die obigen Beispiele beziehen sich auf weisses Roheisen), der Schwefelgehalt, der beim Umschmelzen manganreichen Roheisens reduziert werden könnte, wird in den meisten Fällen durch Schwefelaufnahme aus den Flammengasen erhöht.

C. Umschmelzen des Roheisens in Cupolöfen.

Hierzu eignet sich für Giessereizwecke am besten graues silicium- und phosphorarmes Roheisen von mittlerem Kohlenstoffgehalt, weil es am wenigsten überhitzt zu werden braucht und daher auch am wenigsten durch die Koksasche verunreinigt wird. Am wenigsten ist weisses oder halbiertes Roheisen zum Umschmelzen geeignet.

Die Cupolöfen werden mit Gebläsewind betrieben. Einzelne Versuche, bei geschlossenem Gicht den Wind durch einen Dampfstrahl anzusaugen (Saug-Cupolöfen von Woodward und von Herbertz) haben bei grösserem Dampfverbrauche eine Vermin-

derung der in gleichen Zeiten schmelzenden Roheisenmengen ergeben. Die Windpressung steigt selten über 500 mm Wassersäule (0,05 kg pro 1 cm^2), weshalb man sich der Centrifugalgebläse (Ventilatoren) oder Kapselgebläse (Root Blower oder Krigar'sches Schraubengebläse, u. s. w.) bedient.

Die Windmenge darf bei Cupolöfen nur aus dem Kohlenverbrauche pro Minute und aus der Zusammensetzung der Gichtgase berechnet werden; für Schätzungen genügt die Annahme, dass 1 kg verbrannter Kohlenstoff 8,5 m^3 Wind entsprechen. Während beim Hochofen vor der Form nur CO gebildet werden soll, arbeitet ein Cupolofen um so günstiger, je mehr CO_2 vor den Formen gebildet wird. Um dies zu erreichen, bedient man sich möglichst dichter Brennstoffe (also keiner Holzkohle), eines raschen Schmelzganges, grosser Windmenge, kleiner Windpressung und weiter Formen. Die Anordnung der Windformen ist sehr verschieden; die Windpressung soll 50 cm Wassersäule in keinem Falle überschreiten. Die innere Gestalt der Cupolöfen ist gleichfalls sehr verschieden. Ihr Herd ist entweder mit geschlossener Brust unmittelbar unter den Formen angeordnet, oder es ist (nach Krigar) ein Vorherd vorhanden, der zum Ansammeln grösserer Eisenmengen nützlich ist.

Starke Windhitzung ist schädlich, mässige (bis etwa 100° C.) nutzlos; man bläst daher mit kaltem Winde.

Cupolöfen mittlerer Grösse schmelzen stündlich etwa 4 bis 6 t Roheisen mit einem Aufwande von 70 bis 150 kg Koks pro Tonne; der Abbrand beträgt 3 bis 6 %.

Beim Umschmelzen erfährt das Roheisen ähnliche, wenn auch schwächere Veränderungen, wie im Flammofen: es wird Eisen, Mangan und Silicium oxydiert. Mangan schützt das Silicium vor der Oxydation und bei sehr hohem Mangan- und niederem Siliciumgehalte kann ersteres sogar Silicium aus den Ofenwänden reduzieren. Der Kohlenstoffgehalt erleidet keine wesentliche Veränderung; bei sehr hohem Mangangehalte steigt, bei niederem sinkt er ein wenig. Phosphor reichert sich (entsprechend der Oxydation von Eisen, Mangan und Silicium) an; Schwefel kann bei ungenügendem Kalkzusatz aus dem Koks aufgenommen werden.

Über diese Veränderungen geben folgende Analysenzusammenstellungen guten Aufschluss:

Untersuchungen von E. v. Köppen[1]) über die Veränderungen von hochmanganhaltigen Eisensorten bei einmaligem Umschmelzen.

	Vor			Nach		
	dem Umschmelzen					
	C	*Mn*	*Si*	*C*	*Mn*	*Si*
Spiegeleisen	3,98	14,81	0,14	4,13	8,91	0,50
"	4,40	14,25	0,12	4,62	10,52	0,49
"	4,48	14,98	0,12	0,60	11,06	0,42
"	4,62	16,24	0,40	4,96	10,98	0,66
"	3,63	14,93	0,33	3,67	12,03	0,41
Graues Bessemer-Roheisen . . .	4,58	3,67	2,27	4,67	2,58	2,44

Veränderungen von Gusseisen nach viermaligem Umschmelzen im Cupolofen. Untersuchungen von Scheffer[2]) (Gutehoffnunghütte).

	Vor			Nach		
	dem Umschmelzen					
	Coltness I	Gutehoffnunghütte I	Gleiwitz	Coltness I	Gutehoffnunghütte I	Gleiwitz
Kohlenstoff .	4,06	4,15	4,17	3,49	3,46	3,68
Silicium . .	2,52	2,05	1,52	2,08	1,55	1,33
Mangan . .	1,27	0,77	2,08	0,46	0,12	0,73
Kupfer . . .	0,05	0,06	0,07	0,06	0,05	0,07
Phosphor . .	0,73	0,61	0,33	0,87	0,72	0,47

Je grösser der Anfangsgehalt an Mangan, desto grösser auch die Menge desselben, die verschlackt, desto kleiner aber auch die Abnahme des Siliciumgehaltes:

	Gutehoffnunghütte	Coltness	Gleiwitz
Ursprünglicher Mangangehalt	0,77 %	1,27 %	2,08 %
Abnehmen des *Mn*-Gehaltes	0,65 "	0,81 "	1,35 "
" " *Si*-Gehaltes	0,50 "	0,44 "	0,19 "
" in Prozenten des ursprünglichen Siliciumgehaltes	24,6 "	17,6 "	12,7 "

Hieraus folgt, dass ein graues Roheisen um so öfter umgeschmolzen werden kann, ohne infolge des abnehmenden Siliciumgehaltes weiss zu werden, je mehr Mangan es enthält.

1) Dinglers polyt. J. **232**, p. 53.

2) Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen auf das Jahr 1880, S. 5.

	Roheisen			
	vor	nach	vor	nach
	dem Umschmelzen			
	C. Müller[1])		A. Ledebur[2])	
Gesamtkohlenstoff	3,89	3,56	3,32	3,11
Graphit	3,61	2,64	—	—
Silicium	2,97	1,65	0,60	0,37
Mangan	0,71	0,35	1,70	1,19
Phospor	0,68	0,75	1,59	1,40
Schwefel	0,024	0,056	0,06	n. best.

Schliesslich mögen noch einige Analysen von Cupolofengichtgasen mitgeteilt werden:

	N_2	CO_2	CO	O_2
	Volumprozent			
Gase aus älteren Cupolöfen (1844) nach Ebelmen[3])	73,36	11,65	14,6	—
Desgl.	73,96	11,60	13,56	—
Gase eines Krigar-Ofens; Mittelwerte aus 20 Untersuchungen, nach Fischer[4])	79,7	16,4	3,9	—
Gase aus einem andern Krigar-Ofen, Mittelwerte aus 6 Untersuchungen; nach Fischer[4])	81,6	13,3	5,1	—
Gase eines neueren Cupolofens; Mittelwerte aus 7 Untersuchungen; nach Fischer[4])	79,5	13,1	7,4	—
Desgl.; Mittelwerte aus 15 Untersuchungen; nach Fischer[4])	78,5	15,1	6,4	—
Gase eines Irelandofens, nach Beckert[5])	n. best.	13,8	4,0	—
Desgl.	„ „	12,5	11,7	—
Desgl.	„ „	15,0	8,0	—
Gase eines Cupolofens von Greiner u. Erpf[6])	79,9	18,7	1,2	—
Gase eines Saugcupolofens von Herberts; nach Beckert[5])	n. best.	10,5	—	6,7
Desgl.	„ „	11,7	3,4	8,2

Manchmal kann es sich auch darum handeln, beim Umschmelzen im Cupolofen eine bedeutende Oxydation von Silicium und Mangan zu erzielen. Man hat es versucht, dies durch Umschmelzen mit Erzzusatz zu erreichen. Im folgenden Beispiele wurden vergichtet:

15 % Erz
42,5 „ Roheisen A
42,5 „ „ B.

1) „Stahl und Eisen" 1895, S. 154.
2) Handbuch d. Eisenhüttenkunde III, S. 689.
3) Annales des Mines, 4ème Série, 5, p. 61.
4) Dinglers polyt. Journ. 231, S. 38.
5) Stahl und Eisen 1886, S. 557.
6) Journ. Iron Steel Inst. 1888, II, p. 247.

Zusammensetzung in Prozenten	Einsatz: Roheisen		Nach dem Einschmelzen mit Erz
	A	B	
Kohlenstoff	3,401	3,52	3,119
Silicium	1,589	0,401	0,687
Mangan	2,871	2,66	1,115
Phosphor	0,053	0,07	0,196
Schwefel	0,020	0,025	0,100

E. Kohlungsprozesse.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Allgemeines und Kohlung des flüssigen Eisens.

Aufnahme von Kohlenstoff kann sowohl im festen wie im flüssigen Zustande stattfinden. Die Theorie dieser Vorgänge wurde schon früher[1]) eingehend besprochen, so dass hier eine gedrängte Behandlung der hierher gehörigen Vorgänge, und zwar mehr vom technischen Standpunkte aus genügt.

Die Kohlenstoffaufnahme durch flüssiges Eisen findet ihre Anwendung bei der Rückkohlung von Flusseisen und Flussstahl. Sie erfolgt entweder durch kohlenstoffreiche Eisenlegierungen (graues Roheisen, Spiegeleisen oder Ferromangan) oder durch festen Kohlenstoff (Darby-Verfahren); letzteres wird vorgezogen, wo man ein Anwachsen des Mangangehaltes vermeiden will. Man giebt (zur Desoxydation) zunächst einen geringen Ferromanganzusatz und setzt dann (und zwar am besten während des Ausgiessens) fein gemahlene Kohle (schwefelarmen Koks oder Graphit) zu. Welch gleichmässige Resultate auf diesem Wege erhalten werden können, zeigen die nachfolgenden, L. v. Tetmajers „über das Verhalten der Thomasstahlschienen im Betriebe" (S. 25) entnommenen Angaben:

Die Aktiengesellschaft für Bergbau- und Hüttenbetrieb „Phönix" an der Laar bei Ruhrort wickelte im Jahre 1894 einen grösseren Auftrag an Rillenschienen mit 6,0 t Zugfestigkeit pro 1 cm^2 ab. Gearbeitet wurde auf 0,40 % Kohlenstoff; die Rück-

1) Siehe Teil I und II, sowie im III. Teile, S. 67 ff.

kohlung erfolgte nach dem **Darby-Phönix- (Spanagel-) Verfahren.** Sämtliche Chargen wurden auf Kohlenstoff und Phosphor geprüft und ergaben folgende Resultate:

Datum	Chargen No.	C⁰/₀	P⁰/₀	Datum	Chargen No.	C⁰/₀	P⁰/₀
19/20. VII.	91	0,400	0,067	24/25. VII.	327	0,396	0,068
	93	0,382	0,058		328	0,430	0,062
20. VII.	94	0,418	0,055		330	0,428	0,072
	96	0,425	0,061		331	0,420	0,068
	97	0,388	0,079		334	0,402	0,054
	98	0,426	0,072		340	0,384	0,085
	99	0,420	0,043	25. VII.	358	0,382	0,080
	100	0,444	0,081		370	0,428	0,056
	102	0,406	0,060		372	0,416	0,066
	103	0,428	0,060		374	0,412	0,069
	104	0,404	0,054		375	0,398	0,060
	105	0,430	0,056		377	0,404	0,059
	106	0,418	0,058		378	0,432	0,079
	107	0,380	0,055		379	0,408	0,073
	109	0,426	0,063		380	0,380	0,056
	110	0,380	0,060		381	0,428	0,052
	111	0,384	0,086		382	0,418	0,062
	113	0,426	0,059		383	0,381	0,061
21. VII.	149	0,430	0,068		384	0,414	0,055
	151	0,404	0,085		385	0,432	0,045
	152	0,408	0,057		387	0,420	0,056
	154	0,384	0,059		388	0,418	0,048
	155	0,386	0,060		389	0,434	0,047
	156	0,386	0,051		390	0,438	0,042
	157	0,388	0,055		392	0,416	0,068
	158	0,380	0,072		393	0,388	0,055
	160	0,382	0,075	26/27. VII.	408	0,416	0,073
	161	0,394	0,068		414	0,401	0,041
	162	0,412	0,067		417	0,432	0,050
	164	0,432	0,055	27. VII.	421	0,434	0,061
	165	0,416	0,075		422	0,396	0,059
	166	0,414	0,051		423	0,392	0,066
	167	0,398	0,046		426	0,428	0,068
	168	0,430	0,056		427	0,432	0,058
	169	0,428	0,078		428	0,426	0,067
	170	0,390	0,075		429	0,394	0,049
	171	0,420	0,054		430	0,428	0,079
	172	0,432	0,064		432	0,375	0,075
	173	0,382	0,064		433	0,426	0,055
	174	0,408	0,062		434	0,428	0,065

Düdelingen garantiert für den Kohlenstoffgehalt des Thomas-Darby-Stahles von einem Block zum andern und von einer Charge zur andern ± 0,025 ⁰/₀.

Zwei beliebig herausgegriffene Chargen, Drahtbillets, ergaben folgende chemische Zusammensetzung der einzelnen Blöcke:

Chargen No. 107 824

Vorgeschriebener *C*-Gehalt = 0,30 bis 0,35 %

Block No.		*C* %	*P* %	*S* %	*Mn* %
(Erster)	1	0,307	0,091	0,023	0,508
	2	0,303	0,090	0,027	0,516
	3	0,317	0,085	0,023	0,559
	4	0,350	0,090	0,021	0,533
	5	0,310	0,070	0,022	0,576
	6	0,347	0,091	0,023	0,482
	7	0,323	0,079	0,019	0,576
	8	0,323	0,077	0,023	0,550
	9	0,327	0,080	0,021	0,576
	10	0,327	0,084	0,023	0,550
	11	0,317	0,077	0,019	0,550
(Letzter)	12	0,350	0,085	0,015	0,550

Chargen No. 107 831

Vorgeschriebener *C*-Gehalt = 0,45 bis 0,50 %.

Block No.		*C* %	*P* %	*S* %	*Mn* %
(Erster)	1	0,500	0,071	0,022	0,628
	2	0,500	0,075	0,026	0,617
	3	0,500	0,081	0,027	0,662
	4	0,505	0,084	0,027	0,628
	5	0,500	0,089	0,028	0,636
	6	0,505	0,086	0,029	0,636
	7	0,500	0,090	0,029	0,662
	8	0,500	0,104	0,032	0,617
	9	0,510	0,094	0,028	0,617
	10	0,505	0,093	0,029	0,617
	11	0,520	0,100	0,034	0,602
	12	0,500	0,077	0,035	0,628
	13	0,500	0,108	0,026	0,617
(Letzter)	14	0,510	0,082	0,028	0,645

Bei folgenden beiden Chargen wurden ausser dem ersten und letzten Blocke noch zwei Zwischenblöcke analysiert, und die Späne hierzu jeweilen vom oberen Ende, aus der Mitte und vom unteren Ende des Blockes entnommen.

Chargen No. 108246

Vorgeschriebener C-Gehalt = 0,30 bis 0,35 %

Block No.	Ort der Probenahme	C %	P %	S %	Mn %
1	Oben	0,304	0,102	0,028	0,482
	Mitte	0,302	0,101	0,031	0,473
	Unten	0,277	0,093	0,028	0,464
6	Oben	0,310	0,099	0,026	0,482
	Mitte	0,327	0,098	0,022	0,464
	Unten	0,333	0,093	0,039	0,464
10	Oben	0,314	0,100	0,019	0,490
	Mitte	0,308	0,094	0,025	0,490
	Unten	0,328	0,094	0,016	0,464
14	Oben	0,310	0,100	0,029	0,473
	Mitte	0,297	0,100	0,024	0,482
	Unten	0,300	0,086	0,014	0,482

Chargen No. 108251

Vorgeschriebener Kohlenstoffgehalt = 0,30 bis 0,35 %.

Block No.	Ort der Probenahme	C %	P %	S %	Mn %
1	Oben	0,330	0,098	0,033	0,448
	Mitte	0,349	0,098	0,033	0,456
	Unten	0,292	0,082	0,018	0,456
5	Oben	0,360	0,094	0,032	0,473
	Mitte	0,342	0,087	0,022	0,456
	Unten	0,330	0,070	0,020	0,464
8	Oben	0,302	0,101	0,039	0,456
	Mitte	0,295	0,099	0,028	0,448
	Unten	0,300	0,088	0,021	0,464
12	Oben	0,327	0,100	0,032	0,464
	Mitte	0,301	0,084	0,023	0,464
	Unten	0,300	0,077	0,018	0,456

Über die Kohlung des Roheisens im Hochofen wurde schon früher [1]) gesprochen; zur Ergänzung mögen noch folgende Analysen des Verfassers mitgeteilt werden, die sich auf Roheisen und Schlacke bei normalem Abstich und auf solche aus dem Formenniveau (bei abgestelltem Winde) beziehen:

1) Zweites Buch, A.

Bestandteile in Prozenten	Roheisen	
	vom normalen Abstich	aus der Formenebene
Kohlenstoff	4,064	3,038
Silicium	0,451	0,369
Mangan	2,931	1,705
Phosphor	0,089	n. best.
Schwefel	0,042	" "

Bestandteile in Proz	Hochofenschlacke	
	vom normalen Abstich	aus der Formenebene
SiO_2	33,44	37,18
FeO	0,71	0,45
MnO	5,31	6,84
Al_2O_3	11,47	10,80
CaO	30,48	28,61
MgO	14,77	12,61
P_2O_5	0,036	Spur
Cu	2,05	2,11
S	1,64	1,69

Wenn auch hier infolge des abgestellten Windes die Kohlung in der Formenebene eine bedeutende ist, so bestätigen doch auch diese Analysen die Vermutung, dass die Kohlung des Roheisens zum grössten Teile erst unterhalb des Windbereiches durch Lösung von festem Kohlenstoff erfolge.

Sechsundzwanzigstes Kapitel.

Die Cementstahlerzeugung.

Auch hier wird — im Hinblick auf die bereits oben gegebenen theoretischen Betrachtungen und Experimentaluntersuchungen — eine kurze Besprechung des Vorganges vom hauptsächlich technischen Stundpunkte genügen.

Die Darstellung des Cementstahles beruht auf dem entgegengesetzten Vorgang wie das Glühfrischen. Wird kohlenstoffarmes Eisen mit Holzkohlen oder anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen andauernd geglüht, so nimmt es Kohlenstoff auf und verwandelt

sich in Stahl. Das Verfahren steht trotz seiner hohen Gestehungskosten noch immer in Verwendung, weil das hierbei verarbeitete weiche Rohmaterial gewöhnlich weit ärmer an Nebenbestandteilen, somit also auch das Endprodukt ein reineres ist, als durch die übrigen Verfahrungsweisen erlangt werden kann.

Nach den Untersuchungen Mannesmanns,[1]) Boussignaults,[2]) Ledeburs,[3]) u. a. ist der Vorgang auf eine Wanderung des festen Kohlenstoffes in das Metall, also auf eine Lösungs- bezw. Diffusionserscheinung zurückzuführen. Hierbei ist die Menge des aufgenommenen Kohlenstoffes und die Aufnahmsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig (sie steigt mit der Temperatur, so dass bei Weissglut schon nach 45 Minuten eine 3 bis 5 mm starke weisse Roheisenkruste mit 4,76 % Kohlenstoff gebildet wird, während bei der gewöhnlichen Temperatur der Cementierofen (helle Rotglut) vom 13. Tage des Cementierens an ein konstanter Kohlenstoffgehalt von 1,2 % in der ganzen Masse erzielt wurde, der auch bei fortgesetztem Erhitzen nicht mehr zunahm. Je länger das Cementieren fortgesetzt wird, desto weiter nach innen schreitet der Kohlungsprozess fort, wie folgende Zahlen zeigen:

Nach Mannesmann gaben Probestangen bei regelmässigem Betriebe

nach	7 Tagen	eine 0,5 mm starke Stahlschicht mit . .	0,65 % C.
„	8 „	„ 1 „ „ „ „ . .	0,94 „ „
„	9 „	„ 2 „ „ „ „ . .	0,95 „ „
„	10 „	„ 2,6 „ „ „ „ . .	1,1 „ „
„	$11^1/_2$ „	„ 3 „ „ „ „ . .	1,2 „ „
„	$13^1/_2$ „	einen annähernd gleichmässig durch das ganze Stück verteilten Kohlenstoffgehalt von	1,2 „ „

Hierbei tritt Temperkohle gewöhnlich nicht, oder nur in geringer Menge auf:

	Härtungs-	Carbid-	Temper-	Gesamt-
	Kohlenstoff (Prozent)			
Remscheider Cementstahl, nach Ledebur[1])	0,19	0,97	0,04	1,20
Bismarckhütten-Cementstahl[2]) .	0,60	0,82	0,00	1,42
	0,68	0,62	0,00	1,31
	0,74	0,77	0,00	1,51
Schwedischer Cementstahl . . .	0,42	1,07	0,00	1,49

1) Verh. d. Ver. z. Bfdg. d. Gewerbfl. 1879, 31.
2) Ann. chim. phys., 5ème Série, 5, p. 185.
3) Handb. der Eisenhüttenkunde III, S. 1084.

Dass hierbei eine Reduktion der in den Schlackenpartikelchen enthaltenen Eisenoxyde stattfinden muss, braucht wohl kaum erwähnt zu werden; sie ist die Ursache der an der Oberfläche des cementierten Eisens auftretenden Blasenbildung, welcher dieses Produkt seinen englischen Namen blister-steel (Blasenstahl) verdankt.

Wie schon früher erwähnt, kann aber auch — wenn der Kohlenstoffgehalt des in das Cementpulver eingesetzten Metalles grösser ist als dem Sättigungspunkte bei der Temperatur des Cementofens entspricht — eine Entkohlung desselben stattfinden.[1])

Nach Boussignault[2]) erfährt beim Cementierungsprozesse der Schwefelgehalt eine kleine Verringerung, während der Phosphor- und Siliciumgehalt entweder unverändert bleibt, oder sogar eine minimale Steigerung erleiden kann, z. B.:

	Silicium	Phosphor
Vor der Cementation	0,106 %	0,100 %
Nach „ „	0,120 „	0,130 „

Die mit Rostfeuerungen versehenen Cementieröfen enthalten gemauerte Kisten von 2,75 bis 3,5 m Länge, 0,8 bis 1 m Breite und 0,8 bis 1,2 m Höhe. Nachdem der Boden der Kisten mit einer Schicht feinen Sandes oder Schamottepulvers bedeckt worden, giebt man eine 60 bis 80 mm-Schicht gesiebte Holzkohle (nicht über nussgross), auf diese eine Lage Eisenstäbe, die sorgfältig in die Kohlenschicht eingeklopft werden, eine zweite Holzkohlenschicht, u. s. f., bis etwa 100 mm unter dem oberen Kistenrande. Auf die oberste Holzkohlenschicht kommt eine möglichst dichte Decke, die unten aus altem Cementierpulver, oben aus Ziegelmehl oder ähnlichem besteht.

Das Cementierpulver (Laubholzkohle wirkt kräftiger als Nadelholzkohle) verliert mit der Zeit an Wirksamkeit, weshalb man dasselbe entweder nach zweimaliger Benutzung durch neues ersetzt, oder jedesmal ein Gemenge aus 2 Teilen frischer und 1 Teil alter Kohle benutzt.

1) Siehe zweiter Teil, l. c.
2) l. c.

Nun werden alle Öffnungen des Ofens verschlossen und angefeuert. Nach etwa $1^1/_2$ Tagen ist helle Rotglut (Gelbglut) erreicht, und es wird dieselbe bis zur Beendigung des Prozesses (7 bis 9 Tage lang) konstant erhalten. Nach langsamem Abkühlen des Ofens (Einstellen des Feuers und Verschluss der Luftzuführungsöffnungen) schreitet man zum Entleeren der Kisten. Die Cementstahlstangen werden kalt gebrochen und nach dem Bruche sortiert.

Manchmal verwendet man auch Cementöfen mit Gasfeuerung.

Nachträge.

A. Zum ersten Teile.

I. Mikrographie.

H. M. Howe[1]) unterscheidet die in flüssigen Lösungen beim Erstarren auftretenden eutektischen, von den in festen Lösungen erscheinenden aeolischen Gebilden.

Unter Austenit versteht Howe den charakteristischen Hauptbestandteil des rasch gekühlten, gehärteten Stahles. Er sagt von ihm, dass er „is a hard, brittle mass, with a needle-like structure, and is a solid solution of carbon in iron, the proportion of carbon variing from nothing up to about two percent. Its hardness and brittelness increase with its carbon content. Austenite of aeolic composition, containing 0,90 per cent of carbon, and thus corresponding in ultimate composition to Perlite is sometimes called „Hardenite".

Nach ihm sind Martensit, Troostit und Sorbit nur Übergangsformen zwischen Austenit auf der einen Seite, und Ferrit + Cementit (Perlit) andererseits. Er sagt hierüber weiter: „It is unfortunate that until lately no clear distinction between Martensite and Austenite has been recognized, and the term Martensite has been used to cover both Austenite . . . . . and also the partly decomposed Austenite which we find in suddenly cooled steel."

Auf diese Definition Howes muss besonders Rücksicht genommen werden, um Irrungen mit den gewöhnlich gebräuchlichen Namen und Begriffen zu vermeiden.

1) Iron, Steel and other Alloys.

Bezüglich des Troostites hat Henry Cook Boynton[1]) neuerdings die Vermutung ausgesprochen, dass er nicht, wie bisher angenommen, eine Übergangsform zwischen Martensit und Perlit, sondern β-Eisen-Ferrit sei.

Bezüglich der „Gleichgewichts-Kurven" der Eisenkohlenstoff-Legierungen muss auf eine Arbeit vom Carpenter und Keeling[2]) hingewiesen werden.

Die Kurve der beginnenden Erstarrung von geschmolzenem Eisen von 0 bis 4,3 % Kohlenstoff zeigt keinen Knickpunkt, sondern ist gegen aufwärts schwach konvex. Sie lässt sich durch die Gleichung

$$t = 1505 - 54{,}65\ C - 7{,}1\ C^2$$

darstellen, in welcher t die Temperatur in °C., C den Prozentgehalt an Kohlenstoff darstellt. Die Abweichung von dieser Gleichung beträgt unter 33 Beobachtungen im Maximum 8° C. und ist in 30 Fällen kleiner als 5° C. Aus dieser Gleichung berechnet sich:

C-Prozentgehalt	Beginn der Erstarrung °C
0	1505
1	1444
2	1368
3	1278
4	1173
4,3	1139

Das Ende der Erstarrung entspricht den Roozebomschen Kurven Aa und aB (Siehe zweiter Teil, Fig. 4, 9, 14). Bei Kohlenstoffgehalten unter 2 % ist dasselbe durch keinen Rekaleszenzpunkt charakterisiert. Bei sehr niederen Kohlenstoffgehalten ist jedoch die Richtungsänderung der Kühlungskurve scharf erkennbar, so dass die Unsicherheit dieser Temperaturen 10° C. nicht übersteigt. Bei 2 % Kohlenstoff ist dies jedoch nicht mehr der Fall, so dass die fragliche Temperatur auf 20—30° C. unsicher ist.

Bei Kohlenstoffgehalten über 2 % (Kurve aB) entspricht dem Ende der Erstarrung ein Rekaleszenzpunkt; seine Lage scheint

1) Iron Steel Inst., Mai-Meeting, 1904.

2) Iron Steel Inst, Mai-Meeting 1904; The Iron and Steel Magazin, VII, p. 628.

von 2,1 bis 2,5 % Kohlenstoff von 1105° bis 1135° C. zu steigen, von hier an aber konstant zu bleiben.[1])

Nach den vorliegenden Untersuchungen liegt die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Eisen bei 1100° zwischen 1,97 und 2,12 %.

Der Punkt $Ar_{m.c}$ entspricht der Abscheidung von freiem Cementit aus Martensit.

Der Anfang der mit Ar_3 bezeichneten Zustandsänderung liegt für alle kohlenstoffarmen Eisenlegierungen (nahezu) konstant zwischen 900° und 890° C.; das Maximum dieses Punktes fällt aber mit wachsendem Kohlenstoffgehalt. Bei 0,38 % Kohlenstoff fällt Ar_3 mit Ar_2 zusammen.

Die Anfangstemperatur von Ar_2 schwankt zwischen 795° und 762° C.; die maximale Geschwindigkeit dieser Zustandsänderung liegt bis 0,47 % C konstant bei 762° C. und fällt dann rasch mit weiter steigendem Kohlenstoffgehalte.

Bei sämtlichen Legierungen mit mehr als 0,8 % C tritt zwischen 770° und 800° C. eine schwache Wärmeentwicklung auf, die mit einer 1898 von Le Chatelier[2]) beobachteten Änderung des elektrischen Leitungswiderstandes hochcarburierter Stahle (bei 800° C.) zu korrespondieren scheint.

Die Temperatur der maximalen Geschwindigkeit der durch Ar_1 bezeichneten Zustandsänderung steigt mit dem Kohlenstoffgehalte von 688° auf 717° C.

Der von Roberts-Austen[3]) erwähnte Punkt Ar_0 wurde ebenfalls nachgewiesen, doch glauben die Autoren, dass sich die damit verknüpfte Zustandsänderung über ein grösseres Temperaturintervall als 50° C. erstrecken möge. Hierdurch bewirkte Strukturänderungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Versuchsresultate.

Der Schmelzpunkt des reinen Eisens wurde zu 1505° C. bestimmt.

Ähnliche Schaulinien der Haltepunkte bei der Abkühlung von festen Eisenkohlenstofflegierungen wurden nach einer in der kgl.

---

1) Offenbar tritt eine Unterkühlung um so leichter ein, je weniger die Lösung mit Kohlenstoff übersättigt ist. D. Verf.

2) The Metallographist I, p. 63 (1898).

3) Zweiter Teil, S. 78.

No.	Gesamt-C %	Graphit %	Silicium %	Schwefel %	Phosphor %	Mangan %	Erstarrung Anfang	Erstarrung Ende	$Ar_{m.c}$[4]) Anfang
1	0,01	—	—	—	0,04	Spur	—	—	—
2	0,02	—	0,02	0,03	0,04	„	1504[1])	1470[1])	—
3	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,12	—	—	—	—	—	1504[2])	1470[2])	—
5	0,16	—	0,06	0,01	—	—	1498[2])	1465[2])	—
6	0,17	—	—	—	—	—	1497[2])	1450[2])	—
7	0,24	—	—	—	—	—	1492[2])	1448[2])	—
8	0,38	—	0,06	0,01	0,03	Spur	1479[2])	1416[2])	—
9	0,47	—	0,16	0,02	0,02	„	1482[2])	—	—
10	0,53	—	—	—	—	—	1473[2])	1404[2])	—
11	0,61	—	—	—	—	—	1469[2])	1391[2])	—
12	0,80	—	—	—	—	—	1457[3])	1351[3])	—
13	0,80	—	—	—	—	—	1454[2])	—	—
14	0,81	—	—	—	—	—	1460[2])	1351[2])	—
15	0,93	—	—	—	—	—	1443[2])	—	—
16	1,31	—	—	—	—	—	1426[2])	1286[2])	883
17	1,51	—	—	—	0,02	Spur	1406[2])	1244[2])	911
18	1,69	—	—	—	—	—	1388[2])	—	985
19	1,81	—	0,16	0,02	—	—	1383[2])	—	—
20	1,85	ø	0,09	—	—	—	1383[2])	1179[2])	(1015 1030
21	1,97	ø	—	—	—	—	1367[2])	—	(1042)
22	2,12	ø	—	—	—	—	1350[2])	1110[2])	—
23	2,21	—	—	—	—	—	1354[2])	1107[2])	—
24	2,25	—	—	—	—	—	1352[2])	1122[2])	—
25	2,25	—	—	—	—	—	1348[2])	1122[2])	—
26	2,47	—	—	—	—	—	1330[2])	1134[2])	1035
27	2,63	—	—	—	—	—	1305[2])	—	1040
28	2,67	—	—	—	—	—	1306[2])	—	—
29	2,74	—	—	—	—	—	1300[2])	1139[2])	—
30	2,85	—	—	—	—	—	1292[2])	1139[2])	1058
31	3,03	ø	—	—	—	—	1277[2])	1139[2])	—
32	3,29	0,14	—	—	0,02	—	—	1141[2])	—
33	3,42	1,80	—	—	—	—	1238[2])	1114[2])	1058
34	3,51	1,38	—	—	—	—	1230[2])	1136[2])	—
35	3,87	2,14	0,06	—	—	—	1190[2])	1144[2])	1090
36	3,98	—	—	—	—	—	1171[1])	1138[1])	1087
37	4,37	—	—	—	—	—	1136[1])	1136[1])	—
38	4,50	—	0,12	—	—	—	1146[1])	1146[1])	1087

mech. techn. Versuchsanstalt in Charlottenburg ausgeführten Untersuchungsreise von E. Heyn[5]) publiziert.

1) 100% Platin gegen 90% Pt + 10% Ir (M_3).

2) 100% Platin gegen 90% Pt + 10% Ir (M_5).

3) 100% Platin gegen 90% Rh (M_4).

4) Durch direkte Kühlung ermittelt, während alle anderen Temperaturen nach der Differentialmethode bestimmt wurden.

5) Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde, p. 28.

Ar_3		Ar_2		Ar_1		Ar_0	No.
Anfang	Maximum	Anfang	Maximum	Anfang	Maximum [4])	Anfang	
901	900	784	762	—	—	616	1
900	890	795	762	—	—	600	2
905	884	780	762	—	—	—	3
894	838	774	762	693	688	600	4
872	837	771	762	697	693	576	5
—	—	—	—	—	—	—	6
890	verschwunden	—	762	696	693	611	7
—	—	778	762	700	699	—	8
—	—	777	762	—	703	587	9
—	—	762	730	—	700	617	10
—	—	780	verschwunden	verschwunden	699	593	11
—	—	—	—	—	(704)	—	12
—	—	—	—	—	(695)	—	13
774	verschwunden	—	verschwunden	verschwunden	706 (705)	—	14
774	„	—	„	„	699	587	15
774	„	—	„	„	(711) 695	600	16
768	„	—	„	„	(718) 684	587	17
774	—	—	—	—	(708) 710	—	18
—	—	—	—	—	—	—	19
783	verschwunden	—	verschwunden	verschwunden	(711) 711	—	20
—	—	—	—	—	(710)	—	21
—	—	—	—	—	(714)	—	22
801	verschwunden	—	verschwunden	verschwunden	714	610	23
—	—	—	—	—	—	—	24
—	—	—	—	—	(714)	—	25
801	verschwunden	—	verschwunden	verschwunden	708	622	26
801	—	—	—	—	716	610	27
—	—	—	—	—	—	—	28
—	—	—	—	—	—	—	29
—	verschwunden	—	verschwunden	verschwunden	716 (715)	613	30
777	„	—	„	„	702 (717)	610	31
—	—	—	—	—	—	—	32
790	verschwunden	—	verschwunden	verschwunden	708 (714)	610	33
—	—	—	—	—	—	—	34
770	verschwunden	—	verschwunden	verschwunden	(716) 716	600	35
—	—	—	—	—	713	604	36
—	—	—	—	—	(714)	—	37
777	verschwunden	—	verschwunden	verschwunden	715	616	38

Die Konstitution der Schlacken.

Seit den schon im ersten Teile erwähnten Arbeiten hat J. H. L. Vogt sowohl als der Verfasser die physikalisch-chemische Seite der Frage nach der Konstitution der Schlacke weiter verfolgt, und sind unabhängig voneinander zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangt.[1])

1) J. H. L. Vogt „One silikatsmeltelösingar og deres smeltepunkts nedsaettelse" (Geol. fören. Förhandl. No. 213, Bd. XXIV); H. v. Jüptner:

Verfasser hat sich zunächst eines ähnlichen Koordinatensystems, wie Vogt, bedient, nur statt der Silicierungsstufe den von Zulkowski vorgeschlagenen Sättigungsgrad (d. i. das Molekularverhältnis $\frac{RO}{SiO_2 + R_2O_3}$) gewählt. In dieses Koordinatensystem wurden die von Vogt ermittelten Grenzen der verschiedenen Mineralgebiete sowohl, als die Åkermanschen Schmelzwärmen eingetragen und die Punkte gleicher Schmelzwärmen durch eine Art Schichtenlinien verbunden. Das so erhaltene Diagramm zeigt einen auffallenden Zusammenhang zwischen dem Verlaufe dieser Kurven und den Grenzen der einzelnen Mineral-Gebiete (Fig. 69).

Nun wurden durch dieses Graphikon Schnitte in der Weise gelegt, dass jeder dieser Schnitte einem gleichen Verhältnisse von $CaO : MgO$, aber wechselnden Sättigungsgraden entspricht. Wir wollen einzelne dieser Kurven näher betrachten:

Fig. 70.

1. CaO allein:

Maximum bei $\frac{SiO_2}{RO} = 0{,}9$; Schmelzpunkt von $Ca\,SiO_3$,
Minimum „ „ $= 1{,}45$; Übergang von $Ca\,SiO_3$ zu den Emailschlacken.

2. $0{,}8\ CaO + 0{,}2\ MgO$:

Minimum bei $\frac{SiO_2}{RO} = 0{,}75$; Übergang von Åkermanit zu $Ca\,SiO_3$,
Maximum „ „ $= 0{,}95$; $(Mg)\ Ca\,SiO_3$,
Minimum „ „ $= 1{,}3$; Übergang von $Ca\,SiO_3$ zu Emailschlacken.

3. $0{,}7\ CaO + 0{,}3\ MgO$:

Knickung bei $\frac{SiO_2}{RO} = 0{,}6$; Übergang von Melilith zu Åkermanit,
„ „ „ $= 0{,}75$; Übergang von Åkermanit zu Augit,
Minimum „ „ $= 1{,}2$; Übergang von Augit zu Emailschlacken.

Fig. 71.

„Zur Kenntnis der Schlacken" (Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1902); Mitteilungen der Wiener mineralog. Gesellschaft 1904, No. 17.

4. 0,6 $CaO + 0,4\ MgO$:

Schwankung bei $\frac{SiO_2}{RO} = 0,65$; Übergang von **Melilith** zu **Åkermanit**.

Minimum „ „ $= 0,72$; Übergang von Åkermanit zu Augit.
Maximum „ „ $= 0,90$; Augit.
Minimum „ „ $= 1,27$; Übergang von Augit zu Emailschlacken.

5. 0,4 $CaO + 0,6\ MgO$:

Minimum bei $\frac{SiO_2}{RO} = 0,75$; Übergang von Olivin zu Augit.

Maximum „ „ $= 0,88$; Augit,
Minimum „ „ $= 1,32$; Übergang von Augit zu Emailschlacken.

Erschwerend ist beim Studium der Schlacken das im allgemeinen geringe Krystallisationsstreben, namentlich in der Nähe der eutektischen Punkte. Aus diesem Grunde treten hier wirkliche eutektische Gemenge relativ selten auf; häufig erscheinen statt derselben glasartige Massen (überkaltete Lösungen). In der Natur hingegen sind derartige eutektische Gemenge nicht gar so selten und treten oft in überraschend schöner Ausbildung auf (wie beispielsweise im Schriftgranit).

Ganz ein anderes Bild geben jene Schlacken, welche neben den RO-Basen auch R_2O_3-Basen enthalten. So zeigt Fig. 72 die Schmelzwärmekurven der Kalkthonerde-Silikate. Die „Schichtenlinien" stellen auch hier Kurven gleicher totaler Schmelzwärme dar. Auch sind die betreffenden Mineralgebiete nach den neuesten Untersuchungen Vogts eingezeichnet. Die punktierte Linie endlich stellt die Grenze der Spinellabscheidung dar.

Auf die neueste umfangreiche Arbeit Vogts[1]) kann hier leider nur ganz kurz eingegangen werden. Von besonderer Wichtigkeit ist die genauere Abgrenzung der verschiedenen Mineralgebiete und die Beobachtung, dass die Schnelligkeit der Abkühlung von bedeutendem Einflusse auf die Natur der ausgeschiedenen Mineralien ist. So scheiden sich bei rascher Abkühlung von Silikatschmelzen in vielen Fällen labiale Mischkrystalle ab, die bei langsamer Abkühlung nicht gebildet werden.[2])

1) Die Silikatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und die Schmelzpunktserniedrigung. Christiania 1903.

2) Es gilt eben auch hier der von Ostwald ausgesprochene Satz der stufenweisen Reaktionen, nach welchem in einem beliebigen System zunächst jene Reaktion eintritt, die zu dem wenigst stabilen Zustande des Systems führt, und erst von diesem Zustande und allmählich immer stabilere erreicht werden. Dieser Satz erklärt auch, warum bei langsamer Abkühlung aus Stahl Cementit, bei sehr langsamer aber Kohlenstoff ausgeschieden wird.

Das führt Vogt zur Anwendung der Roozeboomschen Studien über das Verhalten von Lösungen, aus welchen nicht die reinen Lösungskomponenten, sondern Mischkrystalle (also feste Lösungen) zur Ausscheidung gelangen. Bezüglich dieser Betrachtungen muss hier auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Sehr interessant sind seine Bestimmungen von Schmelzpunkten und Schmelzpunktserniedrigungen bezw. latenten Schmelzwärmen. Er benutzt dieselben zu Molekulargewichtsbestimmungen von Mineralien und findet, dass letztere den denkbar einfachsten Formeln entsprechen.

Auf diese Weise bestätigt er folgende Molekularformeln:

Olivin: Mg_2SiO_4,
Augit (Diopsid): $CaMgSi_2O_6$,
Anorthit: $CaAl_2Si_2O_8$,
Melilith: $(Ca, R)_4 Si_3 O_{10}$ bis $(Ca, R)_3 Al_2 Si_2 O_{10}$.

B. Zum zweiten Teile.

I. Spezifisches Gewicht.

Swedenborg fand (1721) das spezifische Gewicht des Eisens zu 7,8; Landolt und Börnstein geben (1894) dasselbe für reines Eisen zu 7,85 bis 7,88, für Stahl zu 7,60 bis 7,80 an.

Carl Benedicks[1]) veröffentlichte eine eingehende Studie über diesen Gegenstand, auf deren Details hier nur verwiesen werden kann. Das spezifische Volum (d. i. der reciproke Wert des spezifischen Gewichtes) des reinen Eisens ist nach ihm 0,1270; es wird durch die Gegenwart von je 1 % der folgenden Elemente um nachstehende Grössen vermehrt:

Element	Vergrösserung d. spez. Volums von Eisen durch 1 %
Mn	0,00006
P	0,00089
Si	0,00117
C (Härtungskohle) .	0,0018
Al	0,0025

1) Recherches physiques et physico-chimiques sur l'Acier au carbone Upsala (Leipzig) 1904, p. 24 ff.

Das spezifische Gewicht wurde ermittelt.

Reines Eisen	7,85	(Benedicks),
Eisencarbid in Meteoriten (Cohenit)	7,22—7,24	(Hintze),
Künstliches Fe_3C	7,07	(Moissau),
Perlit	7,82	(Jüptner),
Carbid Fe_2C[1]) etwa	7,24	(Benedicks),
Carbid Fe_3C[2]) in Eisen mit weniger als 1,26 % C	7,74	(Benedicks).

2. Elastizitätsmodul.

Benedicks[3]) stellt folgende Sätze auf:

1. Bei Kohlenstoffstahl verringert sich der Elastizitätsmodul mit wachsendem Kohlenstoffgehalt.

2. Wenn der Kohlenstoffgehalt des Stahles 1,3 % überschreitet, so wächst der Elastizitätsmodul wieder, was auf die Gegenwart von Fe_3C zurückgeführt werden könnte.

3. Bei gehärtetem Stahl verringert sich der Elastizitätsmodul mit wachsendem Kohlenstoffgehalte; er ist stets niederer als im nichtgehärteten Zustande.

4. Äquivalente Mengen von Kohlenstoff, Silicium und Nickel erniedrigen den Elastizitätsmodul gleich stark.

3. Härte.

Nach Benedicks[4]) gelten folgende Sätze:

1. Die Härte des ausgeglühten Stahles wächst bekanntlich mit seinem Kohlenstoffgehalte. Dieser Härtezuwachs erfolgt jedoch nicht regelmässig: bei etwa 0,5 % Kohlenstoff tritt eine plötzliche Vergrösserung der Härte ein.

2. Äquivalente Mengen von Silicium und Mangan vergrössern die Härte in gleichem Masse; dieser Einfluss ist jedoch sehr verschieden für Stahle mit weniger und solche mit mehr als 0,5 % Kohlenstoff. Für erstere ist der Härtezuwachs für die 0,1 % C

1) Benedicks glaubt mit Campbell u. Kenedy die Existenz eines solchen Carbides in kohlenstoffreichem Eisen annehmen zu können; ein solches wurde auch von Forchhammer im Meteoreisen von Niakornak gefunden (1854).

2) Diese Zahl stimmt genau mit der des Verfassers für Perlit gegebenen überein.

3) l. c.

4) l. c. p. 60 ff., wo näheres nachgelesen werden kann.

äquivalente Mengen *Si* oder *Mn* nur etwa halb so gross als für letztere. (Benedicks sucht die Ursache in der Gegenwart von α-Eisen in ersterem, während letztere β-Eisen enthalten.)

3. Der Einfluss der Härtungskohle ist sehr erheblich grösser als jener der früher besprochenen Elemente.

4. In ausgeglühtem Stahle liegt ein Härtemaximum bei einem Kohlenstoffgehalte von etwa 1 %.

4. Elektrischer Leitungswiderstand.

Benedicks[1]) stellt das allgemeine Gesetz auf:

Gleichatomige feste Eisenlösungen besitzen gleichen elektrischen Leitungswiderstand. Dieses Gesetz ist für folgende Elemente erprobt: *C*, *Al*, *Si*, *P*, *Cr*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *As*, *Mo*, *W*. Die Grösse dieses Leitungswiderstandes ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\delta = 7{,}6 + 26{,}8\ \Sigma C \text{ Mikroohm pro 1 cm}^3,$$

wovon

$$\Sigma C = C + \frac{12{,}0}{28{,}4}\,Si + \frac{12{,}0}{55{,}0}\,Mn \ldots$$

Eisencarbid (Cementit) scheint — wenn ausgeschieden — keinen Einfluss auf den Leitungswiderstand auszuüben.

Ausgeglühter Stahl mit mehr als 0,5 % *C* enthält (anscheinend) etwa 0,27 % *C* gelöst.

Bei Stahl mit weniger als 0,5 % *C* scheint sich die Menge des gelösten Kohlenstoffs mit dem Gesamtkohlenstoffgehalte zu verringern.

5. Magnetisches Verhalten.

Bezüglich des magnetischen Verhaltens muss auf Benedicks[2]) verwiesen werden.

6. Ferronit.

Benedicks stellt am Schlusse seines Werkes[3]) die Vermutung auf, dass in Stahl mit mehr als 0,5 % *C* ein neues Strukturelement existiere, für das er den Namen Ferronit vorschlägt. Er führt hierfür folgende Gründe an:

---

1) l. c.

2) l. c. p. 135—172.

3) l. c. p. 172—206.

a) Löslichkeit bei Gegenwart von Carbür.

1. Der Kohlenstoff des ausgeglühten Stahles ist nicht allein als Cementkohlenstoff vorhanden.[1])

2. Osmond und Werth fanden bei der colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung in einem Stahl mit 0,85 % C unmittelbar nach der Auflösung in Salpetersäure eine Färbung, die einem Kohlenstoffgehalte von 1,12 % entsprach. Die Differenz 1,12—0,85 = 0,27 entspricht jener Kohlenstoffmenge, welche bei normaler Durchführung der Eggertzprobe gasförmig entweicht (sie wurde zu 0,34 % direkt ermittelt).

3) In gleicher Weise wies Jüptner[2]) die Gegenwart von Härtungskohle in Stahl nach.

4. Ähnliches fand Ledebur (Handb. S. 321).

b) Löslichkeit bei Gegenwart von Graphit.

1. Osmond[3]) fand in einem zweimal cementierten Stahl nach sehr langsamem Erkalten 1,38 % Graphit und 0,24 % gebundenen Kohlenstoff.

Ebenso fand Arnold[3]) in einem Stahl mit 1,47 % C nach 72stündigem Erhitzen 1,14 % Graphit und daher 0,33 % gebundenen Kohlenstoff.

2. Nach Howe enthält gewöhnliches Gusseisen um so weniger gebundenen Kohlenstoff, je höher der Si-Gehalt steigt.

Stansfield[4]) fand in einem kohlenstoffreichen Gusseisen mit 3 % Si nach langem Ausglühen nur 0,22 % gebundenes C.

Andererseits fand Ledebur in einem Gusseisen mit 1 % Si 2,40 % Graphit; 0,73 % Cementkohle und 0,17 % Härtungskohle und Carnot und Gontal in einem Gusseisen mit 0,63 % Si 0,60 % Graphit und 2,45 % gebundenen Kohlenstoff, wovon 0,32 „im Zustande eines nicht definierten Subcarbides."

3. Nach Mannesmann[5]) steigt die Löslichkeit des Kohlenstoffes in Eisen bei Gegenwart von Graphit mit der Temperatur.

1) Siehe zweiter Teil, S. 100.
2) Zweiter Teil, S. 165 ff.
3) Siehe zweiter Teil, S. 38.
4) Journ. Iron Steel Inst. 1900, II, S. 317.
5) Siehe zweiter Teil, S. 50.

Bei 400° C. beträgt sie 0,35 %, was mit dem von Benedicks angenommenen 0,27 % bei gewöhnlicher Temperatur gut übereinstimmt.

4. Hiernach scheint die Löslichkeit des Kohlenstoffes in Eisen bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Carbid ziemlich ebensogross zu sein wie bei Gegenwart von Kohlenstoff.

5. Durch Anwendung der Van der Waalsschen Gleichung gelangt Traube, auf theoretische Betrachtungen gestützt, für die Löslichkeit des Graphites im Eisen zu 0,287.

c) Dichte.

Nach Benedicks lässt sich das spezifische Volum des Stahles durch zwei gerade Linien darstellen, die sich bei einem Kohlenstoffgehalte von 1,25 % schneiden. Auch diese Erscheinung spricht für die Existenz einer festen Lösung mit etwa 0,27 % *C*.

d) Mechanische Eigenschaften.

Der Widerstand gegen das Zusammendrücken wächst nach Kirkaldy[1]) zwischen 0,3 und 0,6 % *C* sehr rasch, bei weiter wachsendem Kohlenstoffgehalte aber viel langsamer.

Die Dehnung an der Bruchgrenze nimmt bis etwa 0,5 % *C* immer rascher, bei weiter wachsendem Kohlenstoffgehalte aber plötzlich sehr langsam ab.

e) Der elektrische Leitungswiderstand und das magnetische Verhalten

führt gleichfalls zu der Annahme einer festen Lösung mit 0,27 % *C*.

f) Mikrographische Thatsachen.

Benedicks[2]) fand die Härte des Ferrites in einem Eisen mit 0,45 % *C* grösser als jene von Ferrit in einem Eisen mit nur 0,08 % *C*; freilich enthält ersteres 0,65 %, letzteres nur 0,03 % *Si*.

Der Ferrit des Metalles II färbt sich mit Jodtinktur blassgelb, jener des Metalles I wird nicht gefärbt. Die durch die Ätzung bewirkten Korrosionen sind im ersteren Falle viel grösser und deutlicher erkennbar als im zweiten. Ebenso wie Metall II

---

1) Howe: Metallurgy of Steel, Tafel 7 A.

2) l. c. S. 180.

verhalten sich andere Stahlsorten mit grösseren Kohlenstoffgehalten. Ähnliches fand Guillet.[1])

Wenn man den Kohlenstoffgehalt eines Stahles kennt, so lässt sich sein Gehalt an Perlit berechnen. Man erhält verschiedene Werte, je nachdem man annimmt, dass der Ferrit keinen oder aber, dass er 0,27 % *C* enthalte. Die unter letzterer Annahme berechneten Werte stimmen weit besser mit den unter dem Mikroskope gemessenen Perlitflächen, als erstere:

C % im Stahl	Perlitgehalt in Prozenten		
	Berechnet unter der Annahme dass, d. Perlit enthalte		Mit Planimeter gemessen
	0 % *C*	0,27 % *C*	
0,45	53	31	35
0,55	65	48	45

1) Acier au manganèse. Bull. soc. d. Encour. **105**; Compt. Rend. **137** (1903), p. 480.

Litteratur.

I. Zum ersten Teile.

Arnold, J. O., Practical problems in the Metallography of steel. The Metallographist 5, p. 228.

Bankroft, Wilder D., Synthetic analysis of solid phases. Journ. phys. Chem. 6, p. 178; 1902.

Barlow, G., Elektr. Leitungswiderstand. British Ass., Glasgow Meeting 1901.

Barrett, Brown und Hadfield, Elektr. Leitungsvermögen und magnet. Permeabilität. Scient. Transact. Roy. Dublin Soc. 7, 2. Serie, p. 126.

Bauer, O., Metallographie Baumaterialkunde, 1904, 1. und 15. Januar.

Benedicks, Carl, On fragments of cast-iron. The iron and steel metallurgist 1, p. 252.

— Récherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone. Upsala (Leipzig) 1904.

Blum, L., Constitution der Hochofenschlacke. Stahl und Eisen, 1901, S. 1024.

Campbell, E. D. und Kennedy, M. B., Probable existence of a new carbide of iron, Fe_2C. Journ. Iron Steel Inst. 1902, II, The Metallographist 6, p. 139.

Campbell, W., Crystallisation produced in solid metal by pressure. The Metallographist 5, p. 57.

— The structure of metals and binary alloys. The Metallographist 5, p. 2-6.

Carpenter und Keeling, Kritische Punkte in Eisen-Kohlenstofflegierungen. Journ. Iron Steel Inst. 1904, II.

Charpy und Grenet Gleichgewicht in Eisen-Kohlenstoff-Systemen. Bull. Soc. d'Encour. März 1902. The Metallographist 8, p. 202.

Child, A. T. und Heineken', W. P., Mikrostruktur von Gusseisen. Trans. Am. Inst. Min. Eng. 30, p. 734.

Ewing und Rosenhain, The crystalline structure of metals. The Metallographist 5, p. 81.

Fay, Henry und Badlann, Steffen, Wirkung des Ausglühens auf die physikal. Eigenschaften von Stahl. Technology Quarterly 13, p. 295.

Gray, A., Magnet. Verhalten. British Ass. Glasgow Meeting 1901.

Guillet, Acier au manganèse. Bull. Soc. d'Encour. 105, Compt. Rend. 137, p. 480; 1903.

Guillet, Leon, Metallographie des Nickelstahles. Bull. Soc. d'Encour. 31. Mai 1903; The Metallographist 6, p. 274.

Gumlich, E. und Schmidt, E. Magnet. Verhalten von Spezialstahlen. Elektrotechn. Zeitschr. 22, S. 691.

Hall, J. L., The microscope in engineering. The iron and steel Metallurgist, 1, p. 45.

Hannover, H. J., Casting on Mica of Metallographic preparations. The Metallographist, 4, p. 29.

Harrison, E. P. Thermoelektr. Verhalten. Phys. Soc., 25. Oktober 1901; Nature 64, p. 667.

Heyn, E., Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, S. 491.

— Metallographie im Dienste der Hüttenkunde.

Houghton, S. A., The internal structure of iron and steel. The Metallographist 5, p. 256.

Howard, J. E., Wirkung wiederholter Streckungen. Iron Age, 1901, p. 38, 8. August.

Howe, H. M., Iron, Steel and other Alloys. New York 1903.

— The freezing point curve of binary alloys. The Metallographist, 5, p. 166.

— What is the essence of crystallhood? The Metallographist 5, p. 52.

Ischewsky, W., Neue mikroskopische Gefügebestandteile auf der Oberfläche des gehärteten Stahles. Stahl und Eisen 1903, No. 2.

Johnson, J. E. jun., Some unusual crystals of cast-iron. The Metallographist 6, p. 14.

Jüptner, H. v., Beiträge zur Lösungstheorie. Journ. Iron Steel Inst. 1900 I, p. 219 Stahl und Eisen 1900, p. 878.

— Zur Kenntnis der Schlacken. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1902.

— Neuere Ergebnisse der metallurgischen Forschung. Mitteilg. der Wiener geologischen Gesellschaft 1904, No. 17 u. 18.

Le Chatelier, H., Notes on the Technologie of microscopic Metallography. The Metallographist 4, p. 1.

— Microscopy and Metallurgy of steel. The Metallographist 5, p. 240.

Nomenclature of Metallography. Journ. Iron Steel Inst. 1901 ff.

Osmond, Fl., Imperfect equilibrium in alloys. The iron and steel metallurgist 1, p. 480.

— Note on some Instances of superficial hardening. The Metallographist 4, p. 23.

— und Cartaud, Crystallography of Iron. The Metallographist 4, p. 119, 286.

— — Metallmikroskopie und Mechanik. Baumaterialkunde 1901, S. 282.

— — Meteoreisen. Compt. Rend. 1903, 14. Dez.

— — Sur les fers météoriques. Revue de Métallurgie 1904, p. 69.

Richards, M. A., Photo-microscopy of metals as practiced by steel-companies. The Metallographist 6, p. 70.

Roberts-Austen, The microstructure of steel. Engineering 1904, 5. Febr.

Roozeboom, Über die Anwendung der Phasenlehre auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff. Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, p. 489.

Saladin, E., New autographic method to ascertain the critical point of steel and steel alloys. The iron and steel Metallurgist 1, p. 237.

Sauveur und Whiting, The detection of the finishing temperatures of steel rails by the thermo-magnetic selector. The Iron and Steel Metallurgist 1, p. 503.

Stead, J. E., Notes on the structure of an alloy, which on freezing, separates into solid solutions and a eutectic. The iron and steel metallurgist 1, p. 258.

— Metallic Alloys. The Metallographist 5, p. 110.

— The segregatory and migragatory habit of solids in alloys and in steel below the critical points. The iron and steel Metallurgist 1, p. 139.

Tammann, G., Über Glasbildung und Entglasung. Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, S. 532.

Turner-Thomas, Semi-solid state in Metals. The iron and steel Metallurgist 1, p. 508.

Vogt, J. H. L., On silikatsmeltelösingar og deres smeltepunkts nedsaettelse. Geolog. fören. Förhandl. No. 213. Bd. 24.

— Die Silikatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und die Schmelzpunktserniedrigung. Christiania 1903.

Zulkowski, K., Erhärtungstheorie d. hydr. Kalke. Chem. Industr. 1901.

— Über die Konstitution des Glases. Chem. Industr. 1899, S. 280.

II. Zum zweiten Teile.

Ångström, Knut, Hysteresis-Curven. The Phys. Review 1900, p. 74.

Arnold, J. O., Properties of Steel-castings. Journ. Iron Steel Inst. 1901 I.

Arnold und Waterhouse, The influence of sulphur and manganese on steel. Journ. Iron Steel Inst. 1903 I

Bach, C., Arbeitsvermögen und Elasticität von Gusseisen. Zeitschr.-Ver. d. Ing. 1900, p. 409.

— Festigkeit von Stahlguss bei gewöhnlicher und hoher Temperatur. Zeitschr.-Ver. d. Ing. 12. und 19. März 1904.

Barrett, W. F., The electric and magnetic properties of alloys of iron. The Iron and Steel Metallurgist 8, p. 62.

Bearshaw's sorbitic steel. The iron and Steel Metallurgist 7, p. 41.

Behn, U., Atomwärme. Chem.-Ztg. 1900, Repert, p. 97.

Belloc, G., Thermoelektr. Verhalten. L'Industrie 1900, 7. Okt. p. 6; Stahl und Eisen 1900, S. 1128.

Benedicks, Carl, Der elektr. Leitungswiderstand des Stahles und d. reinen Eisens. Zeitschr. f phys. Chemie 40, S. 5

— Recherches physiques et physico-chimiques sur l'Acier au carbone. Upsala (Leipzig) 1904.

Blair, A. A., A crystalline sulfide in pig-iron. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. Febr. 1901.

Böhler, Otto, Wolfram- und Rapidstahl (Wien 1904).

Boudouard, O., Determination of the points of allotropic changes of iron by the measurement of the variations in the electric resistance. Journ. Iron Steel Inst. 1903, I.

Boynton, H. C., On Troostite. Journ. Iron Steel Inst. 1904, I.
— Sorbitic Steel. The Iron and Steel Metallurgist 7, p. 470.
Breuil, Pierre, Relations between the effects of stresses slowly applied and stresses suddenly applied. Journ. Iron Steel Inst. 1904, I.
Carr, W. M., Steel castings and their treatment. The Metallographist 6, p. 316.
— Annealing of steel castings. The Metallographist 5, p. 58.
Charpy und Grenet, Umwandlung des Stahles nach der dilatometrischen Methode. Compt. Rend., 10. März 1902; the Metallographist 6, p. 240.
Cheever, W., The segregation of impurities in Bessemer-Steelingots. Trans. Amer. Inst. Ming. Eng. 13, p. 167.
Colby, A. L., Einfluss des Kupfers. Stahl und Eisen 1900, S. 54.
Dormus, A. R. v., Studien und Betrachtungen über Ungleichmässigkeitserscheinungen des Stahlschienenmaterials. Zeitschr. österr. Ing. u. Archit.-Ver. 1896, S. 191, 205, 221.
— Weitere Studien über Schienenstahl. Zeitschr. österr. Ing. u. Archit.-Ver. 1898, S. 635, 648, 665, 678, 697.
Dudley, The rolling and structure of steel rails. The Metallographist 6, p. 111.
Dudley, Charles, Alternate bendig stresses. The iron and steel metallurgist 7, p. 134.
Eccles, H., An imperfection in mild steelplates. Journ. Iron Steel Inst. 1888, I, p. 70; Stahl und Eisen, 1888, S. 740.
Eutectic or benmutic? The Metallographist 6, p. 167.
Ewing und Humphrey, The fracture of Metals under repeated alternations of stress. The Metallographist 6, p. 96.
Galy-Aché, Allotropie des Eisens. Stahl und Eisen 1900, S. 618.
Göransson, K. Fr., The effect of reheating upon the coarse structure of overheated steel. The Metallographist 5, 216.
Gray, A., Blyth, V. J. und Dunlop, J. S., Einfluss von Temperaturänderungen auf d. Elastizität. Rev. gén. des sciences 1900, 15. Okt., p. 1112.
Guillaume, C. E., Non expansive Alloys. The Metallographist 6, p. 162.
Guillet, Léon, Chromstahl. Revue de Métallurgie 1, No. 3.
— Siliciumstahl. Revue de Métallurgie 7, No. 1.
Hadfield, R. A., Iron and steel Alloys. The iron and steel Metallurgist 7, p. 3.
— Alloys of Iron and Tungsten. Journ. Iron Steel Inst. 1903, II.
Hall, E. H., Wärmeleitungsvermögen. The phys. Review 1900, Juli-Heft, p. 277.
Hall, J. L., Effect of superheated stream upon the tensil strength of alloys. The Metallographist 6, p. 3.
Heyn, E., Die Umwandlung des Kleingefüges durch Formänderung im kalten Zustand und darauffolgendes Ausglühen. Zeitschr. Ver. d Ing. 1900, S. 433.
— Mikroskopie bei Prüfung der Werkzeugstähle. Stahl u. Eisen, 1901, p. 977.
— Die Überhitzung von weichem Stahl. Journ. Iron Steel Inst. 1902, II.
— Kurzer Bericht des metallogr. Labor. in Charlottenburg. Internat. Kongress f. Materialprüfung, Budapest 1901.
— und Glinz, K., Zur Beurtheilung des Roheisens nach dem Gefüge. Stahl und Eisen 1900, S. 36, 100.

Howe, H. M., Eutectic or aeolic? The Metallographist 6, p. 245.
— The constitution and thermal treatment of steel. The Metallographist 6, p. 85.
— The constitution of Cast-iron. The Metallographist 6, p. 203.
— Influence of silicon and sulfur on carbon in pig-iron. Trans. Amer. Inst. Ming. Eng. 30, p. 719.

Job, Robert, Steelrails: Structure and durability. The Metallographist 5, p. 177.

Jüptner, H. v., On the simultaneous presence of Ferrite and Cementite in steel. The iron and steel Metallurgist 7, p. 98.

Kamps, H., Untere Grenze des kritischen Punktes. Stahl u. Eisen 1900, S. 988.

Kirk, E., Bruchaussehen des Roheisens. Am. Manufacturer 1900, 21. Juni, p. 506.

Kreutzpointner, P., Veränderung des Gefüges durch Erschütterungen. Kraft und Licht 1900, No. 2, S. 18.

Krieger, R., Permeabilitätscurve. Stahl und Eisen 1900, S. 1183.

Le Chatelier, H., Allotrope Umwandlung des Eisens. Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 910.
— Elektrischer Leitungswiderstand von Stahl. Compt. Rend. 1903; The Metallographist 6, p. 313.
— The brittleness of steel. The Iron and Steel Metallurgist 7, p. 125.

Ledebur, A., Altes und neues vom Eisen. Stahl und Eisen 1886, S. 143.
— Über fehlerhafte Stellen in Zerreissproben aus Flusseisen. Stahl und Eisen 1889, S. 13.

Leyde, Oskar, Festigkeit und Struktur von Gusseisen. Stahl u. Eisen 1904, 15. Januar.

Lipin, W., Einfluss des Kupfers. Stahl und Eisen 1900, S. 536, 583.

List, K., Einfluss des Kupfers. Stahl und Eisen 1900, S. 692.

Longmuir, Percy, Influence of varying casting temperature on the properties of steel and iron castings. Journ. Iron Steel Inst. 1904, I.

Loss, H. L., Gefügeveränderungen des Stahles bei seiner Verarbeitung. Iron Age 1900, No. 6, p. 6; Journ. Franklin Inst. 1899, Dez., 1900, Januar; Kraft und Licht 1900, S. 428, 445.

Martens, A., Das mikroskopische Gefüge von Flusseisen in gegossenen Blöcken. Mitteilg. d. kgl. techn. Versuchsanstalt 1893, S. 274.
— Saigerung in Eisen- und Stahlgüssen. Stahl und Eisen 1894, S. 797.

Martin, S. S., Rail Rolling at lower Temperatures. The Metallographist 5, p. 191.

Mathews, J. Al., Metallic conduction and the constitution of alloys. Journ. Iron Steel Inst. 1902, I.

Melland, G. und Waldron, H. W., Einfluss des Aluminiums auf den Kohlenstoff im Gusseisen. Journ. Iron Steel Inst. 1900, II, p. 244.

Mohr, O., Fliessfiguren und Elastizitätsgrenze. Zeitschr. Ver. d. Ing. 1900, S. 1524.

Moldenke, R., Malleable cast iron. The Iron and Steel Metallurgist 7, p. 159.

Munker, E., Gase im Roheisen. Stahl und Eisen, 1. Januar 1904.

Nichols, E. L., Ausdehnungskoefficient. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1900, S. 144.

Nickelstahl. The Metallographist 6, p. 64.

Osmond, Eutectic or beamutic? The Metallographist 6, p. 243.

—, Fremont und Cartaud, Bruch von Eisen und weichem Stahl. Compt. Rend., 25. Nov. 1903.

Outerbridge, A. E., Einfluss der Temperatur auf das Gefüge des Gusseisens. Journ. Franklin Inst. 1900, Nov., S. 329; Dez., S. 460.

Riemer, A., Inhomogenität der weichen basischen Martinblöcke. Stahl und Eisen 1902, S. 269.

Ruhfus, A., Über Saigerungen im Flusseisen. Stahl und Eisen 1897, S. 41.

— Einfluss des Kupfers. Stahl und Eisen 1900, S. 691.

Rudeloff, M., Einfluss der Wärme. Mitteilg. kgl. techn. Versuchsanstalt Berlin 1900, No. 6, S. 293.

Schäfer, Cl., Einfluss der Temperatur auf die Elasticität. Stahl und Eisen 1900, S. 1024.

Sauveur, Alb., Structure and finishing Temperature of steel rails. The Metallographist 5, p. 197.

— und Boynton, Note on the influence of the rate of cooling on the structure of steel. The Metallographist 6, p. 148.

Schrott and Case, The physical properties of Cast-steel (teilweise in The Metallographist 6, p. 262).

Snelus, G. S., The distribution of Elements in steel-ingots. Journ. Iron Steel Inst. 1881, I, p. 379; Glasers Ann. 9, p. 179.

Spüller, J., Zur Kenntnis der Theorie der sogenannten Rapid- oder naturharten Stahle. Chem.-Ztg. 1903, No. 16.

Stead, J. E., Alloys of Copper and Iron. Journ. Iron Steel Inst. 1901, II.

Stead und Richards, Sorbitic steel rails. Journ. Iron Steel Inst. 1903, II.

Stevens, J. S., Einfluss der Magnetisierung auf die Elastizität. Phys. Review 1900, März, p. 161.

The heat treatment of Steel. Sixth report of the Alloy Research Committee. Engineering, 26. Februar 1904.

The Taylor-White-process of treating tool-steel. The Metallographist 6, p. 130.

Trowerbridge, C. C., Spezifische Wärme. Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1900, S. 144.

Tschernoff, D. K., Untersuchungen über die Struktur der Stahlingots. Ztschr. d. berg- u. hüttenm. Ver. f. Steiermark u. Kärnthen 1880, S. 307.

Wedding, H. und Fischer, F., Eisen und Wasserstoff. Stahl und Eisen 1903, 15. Nov.

Weinberg, G., Einfluss der Saigerungen. Gorny Journal 1900, Dez. p. 307.

Wells, G. J., Magnetische Eigenschaften. Iron and Coal Trade Review 1900, 16. Nov, p. 991.

Williams, F. H., Einfluss des Kupfers. Iron Age 1900, 29. Nov., p. 16.

Zum dritten Teile.

A. Über chemisches Gleichgewicht.

a) Grössere Werke.

Deville, Henry Sainte-Claire: Leçon sur la dissociation, professés en 1864 devant la société chimique de Paris.
Jüptner, H. v., Lehrbuch der physikal. Chemie für technische Chemiker u. zum Gebrauche an technischen Hochschulen u. Bergakademien 1903, 1904.
Nernst, W., Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. 4. Auflage. Stuttgart 1904.
Ostwald, W., Grundriss der allgemeinen Chemie. 3. Auflage. Leipzig 1899.
— Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Auflage. Leipzig 1903.
Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig 1901.
Van't Hoff, Acht Vorlesungen über phys Chemie. Braunschweig 1903.
— Études de Dynamique chimique.
— Vorlesungen über theoretische und allgemeine Chemie. 2. Auflage. Braunschweig 1903.
— Zinn, Gyps und Stahl. Leipzig 1902.

b) Abhandlungen.

Jüptner, H. v., Der Schwefelgehalt von Schlacken und Hüttenprodukten. Stahl und Eisen 1902, No. 7.
— The sulfur content of slags and other metallurgical products. Journ. Iron Steel Inst. 1902, I.
Le Chatelier, H., Recherches expérimentales et théoriques sur les équibres chimiques. Ann. d. Mines, 8ème Serie, T. 13.

B. Allgemeines über das Verhalten von Eisen zu Agentien.

a) Grössere Werke.

Beckert, Leitfaden der Eisenhüttenkunde. 2. Auflage. Berlin 1898.
Bell, J. Lowthian, Über die Entwicklung und Verwendung der Wärme in Eisenhohöfen verschiedener Dimensionen. Deutsch von P. Tunner. Leipzig 1870.
— Principles of the manufacture of Iron and Steel. London 1884.
Deville, Henry Sainte-Claire, Leçon sur la dissociation, professés en 1864 devant la société chimique de Paris.
Howe, H. M., The Metallurgy of Steel. New York 1890.
Jüptner, H. v., Compendium der Eisenhüttenkunde, Wien 1896.
Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde. 4. Auflage. Leipzig 1902—1903.
Schinz, C., Dokumente betreffend den Hochofen. Berlin 1868.
Tholander, Experimentelle Untersuchungen über die Reduction von Eisenerzen. Deutsch von J. v. Ehrenwerth. Wien 1878.
Wedding, Ausführliches Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. 2. Auflage.

b) Abhandlungen.

Abel, Frederic, On the Liquation of phosphides from soldifying Cast-iron. Percy's Metallurgy of Iron and Steel, 1864, p. 64.

Arnold, J. O., Diffusion des Schwefels. Journ. Iron Steel Inst. 1899, I, p. 80.

— und Mac William, The physical Influence of Elements of Iron. Journ. Iron Steel Inst. 1894, I., p. 107.

Åkerman, R., Über die Reduktion der Eisenerze. Stahl und Eisen 1883, S. 149.

Bell, J. Lowthian, Reduktion von Eisenoxyd. Journ. Iron Steel Inst. 1871, I, p. 85.

Berthelot, Zerfall von Kohlenoxyd. Compt. Rend. 112, p. 394; Ann. chim. phys. 6ème Serie, 14, p. 126.

Boudouard, Octave, Théses. Paris 1902.

Buchner, Gmelin's Handbuch. 5. Bd.

Campbell, E. D., Diffusion des Schwefels. Journ. Iron Steel Inst. 1897, II, p. 80.

Carnot, A., Elemente im Eisen. Compt. Rend. (diverse Bände).

Caron, Zerfall von Kohlenoxyd. Compt. Rend. 52, p. 1190.

Charpy, G. und Grenet, L., Eisen und Kohlenstoff. Bull. Soc. d'Encour., März 1902,

Deville, Henry Sainte-Claire, Dissociation. Compt. Rend. 59, p. 873, 60, p. 317.

Dumas, L., Nickelstahl. Ann. d. Mines, April, Mai, Juni 1902.

Fittig, Grundriss der unorganischen Chemie, S. 343.

Gruner, Zerfall von Kohlenoxyd. Compt. Rend. 123, p. 28; 124, p. 226.

Jüptner, H. v., Der Schwefelgehalt von Schlacken und Hüttenprodukten. Stahl und Eisen 1902, No. 7.

— The sulfur contents of slags and other metallurgical products. Journ. Iron Steel Inst. 1902, I.

— Veränderungen beim Schweissen. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, No. 20, S. 237.

Le Chatelier, H., Spez. Wärme der Kohle. Zeitschr. f. phys. Chemie 12, S. 530.

— Dissociation der Kohlensäure. Zeitschr. f. phys. Chemie II.

— und Ziegler, Schwefel und Eisen. Bull. Soc. d'Encour, September 1902.

Lencouchez, Kritischer Punkt. Mém. Soc. des Ing. civiles, Mai 1887.

Moissan, Reduktion von Eisenoxyd. Ann. chim. phys. 5ème Serie, T. 21, p. 199 (1880).

Osmond, Etudes métallurgiques. Ann. d. Mines 1888, Juli—August.

Platz, Verbranntes Eisen. Stahl und Eisen 1885, S. 472.

Roozeboom, Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre. Zeitschr. f. phys. Chemie 34, 4, p. 437; Journ. Iron Steel Inst. 1900, II, p. 311.

Royston, Cementationsprocess. Journ. Iron Steel Inst. 1897, I.

Senarmont, Ann. de chim. et de phys. 1831, 32, p. 146.

Schlagdenhauffen und Pagel, Zerfall von Kohlenoxyd. Compt. Rend. 128, p. 311.

Schneider, L., Eisenphosphid. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1886, S. 786.

Schützenberger, Zerfall von Kohlenoxyd. Traité de chim. générale II, p. 475.

Stead, J. E., Eisen und Phosphor. Journ. Iron Steel Inst. 1900, II.

— Phosphoraussaigerungen. Journ. Cleveland Inst. of Eng. 1875—76.

Stammer, Zerfall von Kohlenoxyd. Pogg. Ann. 1851, p. 136; 1858, p. 135.

Tiemann, Hugh P., Abscheidung von Graphit und Temperkohle im Roheisen. The Metallographist 1891, p. 313.

Trevor, J. E. und Kortright, F. J., On chemical Equilibria as Temperature-Functions. Am. chem. Journ. 16, 1894, p. 611.

Wiborgh, Reduktion von Eisenerzen. Stahl und Eisen 1897, S. 804, 858.

C. Hochofenprozess.

a) Grössere Werke.

Åkerman, R., Studien über die Wärmeverhältnisse des Eisen-Hohofenprozesses. Deutsch von P. Tunner. Leipzig 1872.

Beckert, Leitfaden der Eisenhüttenkunde. 3. Auflage.

Bell, J. Lowthian, Über die Entwicklung und Verwendung der Wärme in Eisenhohöfen verschiedener Dimensionen. Deutsch von P. Tunner. Leipzig 1870.

— Principles of the Manufacture of Iron and Steel, with some notes on the economic conditions of their production. London 1884.

Dürre, E. F., Die Anlage und der Betrieb der Eisenhütten, Bd. II. Leipzig 1883.

— Die Hochofenbetriebe am Ende des 19. Jahrhunderts. Berlin 1901.

Gruner, M. L., Analytische Studien über den Hochofen. Deutsch von J. H. Steffen. Wiesbaden 1875.

Jüptner, H. von, Kompendium der Eisenhüttenkunde. Wien 1896.

Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde. 4. Auflage. Band II. Leipzig 1902.

Wedding, Ausführliches Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. 2. Auflage.

b) Abhandlungen.

Amerikanischer Hochofenbetrieb, Anblasen, Brennstoffverbrauch, Erzeugung, Windmenge u. s. w. Stahl und Eisen 1891, S. 985.

Anderson und Lean, Reduktion von Eisenoxyden. Soc. of Chem. Indust. Iron and Coal Trade review 1900, 30. März, p. 602.

Anwendung von Steinkohlen beim Hochofenbetriebe. Berggeist 1869, S. 313.

Åkerman, Rich., Über die Reduktion oxydierten Eisens durch Kohlenoxyd. Stahl und Eisen 1883, S. 149.

Bauer, E. und Glaessner, A., Gleichgewicht der Eisenoxyde mit CO und CO_2. Zeitschr. f. phys. Chemie 43, p. 354.

Bell, Lowthian, On the reduction of ores of iron in the blast-furnace. Journ. Iron Steel Inst. 1887, II, p. 74.

— On the use of caustic lime in the blast-furnace. Journ. Iron Steel Inst. 1894, II, p. 38; Stahl und Eisen 1894, S. 1011.

Bell, Lowthian, The use of raw coal in the blast-furnace. Journ. Iron Steel Inst. 1884, p. 13; Stahl und Eisen 1884, S. 332.

— Vergleichende Betriebsresultate bei Holzkohlen- und Kokshochöfen. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1882, S. 478; Stahl u. Eisen 1882, S. 604.

Bjerregaard, S. P., The calculation of limestone charges for iron-blast-furnaces. Iron Age **52**, p. 609.

Blum, L., Zur Konstitution der Hochofenschlacken. Stahl und Eisen 1901, p. 1024.

Bodländer, Beiträge zur Theorie einiger technischer Reductions- und Oxydationsprozesse. Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, S. 833.

Bose, Elektromotorische Kraft der Knallgaskette. Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, S. 406 (1902).

Boudouard, O., Thèses. Paris 1902.

Braithwaite, Reduktion der Eisenerze. Chem. News **72**, p. 211 (1895).

Brezgunow, A., Calorische Studien. Gornij Journal, 1901, p. 73.

Bunsen, Rob., Über die gasförmigen Produkte des Hochofens und ihre Benutzung als Brennmaterial. Pogg. Ann. Bd. 46, p. 489.

Cochrane, C., Hochofenbilanz. Proc. Inst. Mech. Eng. London; Stahl und Eisen 1892.

— Über die Erfolge der Verwendung von gebranntem Kalkstein beim Hochofenbetriebe. Stahl und Eisen 1890, S. 29.

— On the relative merits of limestone and lime in blast-furnace practice. Journ. Iron Steel Inst. 1898, I, p. 69.

Cyan im Hochofen. Ann. d. Chem. u. Pharm. **47**, 1843.

Das Hängen der Gichten in den Hochöfen. Stahl und Eisen 1892, S. 114, 336, 467, 528, 582.

Enigl, A., Über Mitverwendung von Maschinentorf beim Hochofenbetriebe. Zeitschr. d. berg- u. hüttenm. Vereins für Steiermark u. Kärnten 1879, S. 260.

Fackenthal, B. F. jun., Anflug von Kieselsäure auf Roheisen. Trans. Amer. Inst. Ming. Eng. 1900, p. 524.

Foster, J., The thermal efficiency of the blast-furnace. Journ. Iron Steel Inst. 1904, I.

Foster, O. R., Entschwefelnde Wirkung von Kalk und Magnesia. Stahl u. Eisen 1901, S. 1203.

Frank, L., Untersuchung eines interessanten Hochofenerzeugnisses. Stahl u. Eisen 1897, S, 449, 485.

Friderici, F., Über Verwendung von Braunkohlen im Hochofen. Österr. Zeitschr f. Berg- u. Hüttenw. 1882, S. 1.

Gauthier, F., Les alliages ferro-métalliques. Ferro-Manganèse. Bull. Soc. Indust. min. 1889, p. 851.

Gruner, L., Notes sur les hauts-fourneau belges à l'occasion du mémoire de M. Jaumain sur la temperature et la composition des gaz sortant du gueulard. Ann. d. Mines, 7ème Serie **20**, p. 336.

Hahn, Oscar, Wassergasgleichgewicht. Zeitschr. f. phys. Chemie **42**, S. 705 (1903), **44**, S. 513 (1903).

Hersam, E. A., The calculation of slags. Trans. Amer. Inst. Ming. Eng. Februar 1901.

Heyrowski, E., Über Verwendung roher Braunkohlen beim Hochofen. Zeitschr. d. berg- u. hüttenm. Ver. f. Steiermark u. Kärnthen 1875, S. 135.

Hilgenstock, G., Über das Verhalten des Phosphors im Hochofen. Stahl u. Eisen 1884, S. 2.

Howe, H. M., Kieselsäure auf Roheisen. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 1900, p. 1118.

Hubendick, Ed., Gasverhältnisse beim Hochofen. Jernkont. Ann. 1901. No. 5 und 6.

Jantzen, G., Holzkohlen und Koks im Hochofenbetriebe. Stahl und Eisen 1886, S. 83.

Jaumain, A., De la composition et de la temperature des gaz des hauts-fourneaux. Ann. d. Mines 7ème Série 20, p. 323.

Jenckins, H. C., A graphic method for calculating blast-furnace charges. Journ. Iron Steel Inst. 1891, I, p. 151.

Jüptner, H. v., Anwendung von Gichtgasanalysen zur Kontrolle des Hochofenganges. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1895, S. 430.

— Der Schwefelgehalt von Schlacken und Hüttenprodukten. Stahl u. Eisen 1902, No. 7.

— The sulfur contents of slags and other metallurgical products. Journ. Iron Steel Inst. 1902, I.

— Zur Theorie des Hochofenprozesses. Baumaterialkunde 1900, S. 101.

Kjellberg, N., Über das Verhalten der Phosphorsäure im Hochofen. Stahl u. Eisen 1892, S. 1011; Jernkont. Ann. 1892, p. 191.

Koch, K. L., Das Hängen der Gichten in Hochöfen. Stahl u. Eisen 1898, S. 744.

Kupelwieser, Fr., Studien über die Verwendung von Braunkohlen beim Hochofenbetriebe. Zeitschr. d. berg- u. hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnten 1881, S. 260.

— und Schöffel, R., Beiträge zum Studium des Hochofenprozesses. Jahrb. der österr. Bergakademieen 21.

Langbridge, C., Hochofenschmelzen mit Wassergas. Am. Manufact. 1900, 13. Sept. p. 208.

Le Chatelier, H., Dissociation des Calciumcarbonates. Compt. Rend. 102, p. 1243 (1886).

— Bildungswärme des Eisenoxydul. Compt. Rend. 120, p. 623 (1895).

Ledebur, A., Kieselsäure auf Roheisen. Stahl u. Eisen 1900, No. 11, S. 582.

— Zur Theorie der Manganhochöfen. Glasers Ann. 8, 1881, p. 450.

Limbor, Über die Einwirkung der Hochofengase und der Alkalien auf das Zustellungsmaterial der Hochöfen. Wochenschr. d. Ver. d. Ing. 1878, S. 250.

Lürmann, F. W., Über die Zusammensetzung und Temperatur der Hochofengase. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1882, S. 266.

Meinecke, Chr., Chlorverbindungen im Hochofen. Berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1875, S. 47.

Moldenke, R., Schmelzen von Roheisen. Stahl u. Eisen 1899, No. 1.

Mrázek, W., Über stöchiometrische Entwürfe von Eisenhochofenbeschickungen und Hilfstabellen für dieselben. Jahrb. d. österr. Bergakadem. 18, S. 282

— Schnelle stöchiometrische Methode zum Entwerfen von Eisenhochofenbeschickungen. Jahrb. d. österr. Bergakadem. 19, S. 375.

Naumann und Pistor, Zerfall von Kohlenoxyd. Ber. d. chem. Ges. 18, 1885, p. 1647.

Nernst, Bildungsenergie der Kohlensäure. Theoret. Chemie, 3. Aufl. S. 639.

Osann, B, Berechnung der Windmenge und der Windverluste. Stahl und Eisen 1901, S. 905

— Berechnung der Zusammensetzung der Hochofengase. Stahl und Eisen 1901, S. 905.

— Berechnung der Zusammensetzung der Hochofengase, der in den Hochofen eingeführten Windmenge und der Windverluste. Stahl u. Eisen 1901, S. 906.

— Interessante Erscheinungen beim Hochofengange und ihre Erklärung. Stahl und Eisen 1902, S. 258.

— Störungen im Hochofengange. Stahl und Eisen 1901, S 1277.

Platz, B., Über Berechnung des Kalksteinzuschlages und der Hochofenschlacken. Stahl u. Eisen 1892, S. 2.

Pourcel, A., Ferromangan. Génie civile 1885, No. 1, 2 und 4.

Preuner, G., Über die Dissociations-Constante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette.

Rocour, G., Étude sur l'équilibre calorifique du haut-furneau. Revue univ. d. mines, 3ème Série 42, 1898, p. 1.

Rinman, L. und Fernquist, B., Untersuchungen über Zusammensetzung, Pressung und Temperatur der Hochofengase. Berg- und hüttenmännische Zeitung 1865, S. 257.

Scheerer, Th. und Lang, Chr., Untersuchung der Gichtgase eines norwegischen Eisenhochofens. Pogg Ann. 40, p. 193.

Schenk, Rudolf, Über die Theorie des Hochofenprozesses. Zeitschr. für Elektrochemie 1904, S. 397.

Schott, Kieselsäure auf Roheisen. Stahl und Eisen 1900, No. 10, S. 553.

Stöckmann, Über Ferromangan. Stahl und Eisen 1885, S. 475.

Tamm, A., Researches on the composition of the gases escaping from the Swedish blast-furnaces. Iron 16, p. 23, 46, 310, 400, 411; 17, p. 22, 58.

Taylor, W. J., The use of high explosives in the blast-furnace and of a waterspray for cooling in blowing down. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 13, p. 670.

Thörner, W., Beiträge zum Studium von Steinkohlen, Koks und Holzkohlen als Hochofenbrennmaterial. Stahl und Eisen 1886, S. 71.

Tholander, H., Schmelzversuche mit phosphorarmen Erzen. Jernkont. Ann. 1900, p. 493.

Toldt, Fr., Hochofenschlacken-Berechnung. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1892, S. 15.

Tunner, P., Beitrag zur Kenntnis des Hochofenbetriebes durch direkte Bestimmungen. Jahrb. d. österr. Bergakad. 9, S. 280, 10, S. 491.

— Über die Verwendung von Ligniten oder Braunkohlen im Hochofen. Stahl und Eisen 1882, S. 426.

Van Vlooten, W., Die Verbrennung im Gestell des Hochofens. Stahl und Eisen 1893, S. 26.

Wedding, H., Die Wärmeverluste bei Hochöfen. Stahl u. Eisen 1892, S. 1029.

— Über den Hochofenbetrieb mit rohen Steinkohlen. Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen im preuss. Staate 19, S. 5.

West, T. D., Effect of Manganese on iron. Journ. Amer. Foundrymans Ass. 10, p. 75.

Williger, G., Bleigewinnung im Hochofen. Berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1882, S. 81.

D. Frischprozesse.

a) Grössere Werke.

Dürre, E. F., Die Anlage und der Betrieb der Eisenhütten. Bd. III. Leipzig 1891.

Heyn, E., Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde.

Howe, H. M., The Metallurgy of Steel. New York 1890.

Jüptner, H. v., Compendium der Eisenhüttenkunde. Wien 1896.

Ledebur, Handbuch der Eisen und Stahlgiesserei. 3. Aufl. Leipzig 1901.

— Handbuch der Eisenhüttenkunde. 4. Aufl., Band III, Leipzig 1903.

Percy-Wedding, Handbuch der Eisenhüttenkunde. Braunschweig 1864.

Tunner, P., Die Stabeisen- und Stahlbereitung in Frischherden. 2 Bände, 2. Auflage. Freiberg 1858.

Wedding, H., Die Stabeisen- und Stahlbereitung in Frischherden. Braunschweig 1875.

b) Abhandlungen.

Åkerman, Rich., Die schwedische Eisenindustrie. Zeitschr. d. berg- u. hüttenm. Ver. f. Steiermark u. Kärnten 1877, S. 120.

— Über das Bessemern in Schweden. Stahl u. Eisen 1893, S. 920.

Baills, M., Traitement de la Vena dulce dans les fours à reductions Chenot. Ann. d. mines, 7ème Série 15, 1879, p. 229.

Barker, E, Sauerer Bessemerprozess. Zeitschr. f. Bauwesen 20, (1876), S. 427.

Botischew, Über Veränderungen, welche das Roheisen während des Frischprozesses erleidet. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1862, S. 228.

Brovot, A., Verfahren zur Regulierung der Nachblasezeit beim Thomasprozesse. Stahl und Eisen 1896, S. 50.

Bulls Iron and Steel direct process. Iron 21, p. 89; Stahl und Eisen 1882, S. 325.

Cabot, J. W., The Bertrand-Thielprocess. Iron Age, 2. May 1901, p. 15.

Campbell, H. H., Sauerer Martinprocess. Trans. Amer. Inst. Ming. Eng. September-Meeting 1890.

— C., The open-hearth-process. Trans. Amer. Inst. Ming. Eng 22, p. 345; Stahl u. Eisen 1893, S. 869.

— H, The physical and chemical equations of the open-hearth-process. Trans. Amer. Inst. Ming. Eng. 19, p. 128.

Carulla, F. J. R., The synthesis of Bessemer steel. Journ. Iron Steel Inst. 1904, I.

Casperson, C. A., Über den Einfluss des Wärmegrades der Bessemerchargen auf die Beschaffenheit der Stahlblöcke, nebst Betrachtungen von R. Åkerman. Stahl und Eisen 1883, S 71.

Clapp-Griffith-Process in Amerika. Stahl u. Eisen 1886, S. 172.

Cubillo, L., Die Chemie des Puddelprozesses. Stahl u. Eisen 1901, S. 414; aus The Iron and Coal Trade Review.

— Puddeln. Iron and Steel Trades Journ. 1900, 1. Dez., p. 515; 15. Dez. p. 548; Journ. Iron Steel Inst. 1901, I, p. 452; Jahrb. f. d. Eisenhüttenwesen I, S. 260.

Davenport, Chem. Untersuchungen über einige Punkte der Darstellung schmiedbaren Gusses. Dingl. polyt. Journ. 207; Mechanics Magazine 1871, p. 392.

Drassdo, Über die chemischen Vorgänge bei Überführung des Roheisens in Stabeisen durch den Puddelprocess. Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Sal.-Wes. 1863, S. 170.

Ehrenwerth, J. v., Der Eamesprocess. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1891, S. 545.

— Über den Martinprozess mit ausschliesslicher Verwendung von Roheisen und Erzen. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1886, S. 622.

— Abhandlungen über den Thomas-Gilchrist-Prozess. Sonderabdruck aus der österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1879. Leoben 1879.

— Studien über den Thomas-Gilchrist-Prozess. Sonderabdruck aus d. österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1880—1881. Wien 1881.

— Zur direkten Darstellung von Stahl. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1882, S. 279.

— Zur direkten Eisenerzeugung. Stahl u. Eisen 1891, S. 299; 1892, S. 224.

Egleston, T., The American bloomary process for making iron direct from the ore. Trans. Amer. Inst. Ming. Eng. 8, p. 515.

Finkener, Thomasprozess. Mitteilg. d. kg. techn. Versuchsanstalt in Berlin 1883, S. 31.

Forquignon, Récherches sur la fonte malléable et sur la recuit des aciers. Ann. chim. phys., 5ème Série, 23, 1881, p. 433; Stahl und Eisen 1886, S. 380, 777.

Garrison, L., Husgavel's improved high bloomary for production of iron and steel direct from ore. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 16, p. 334.

Göransson und Magnuson, Sauerer Bessemerprozess. Iron 14, p. 3; Jernkont. Ann. 1873.

Gottlieb, Glühstahl. Jahrb. d. österr. Bergakad. 1857, S. 105.

Grassmann, Betrachtungen über den Abbrand beim Thomasprozess. Stahl und Eisen 1896, S. 57.

Grateau, Ed., Mémoire sur la fabrication de l'acier fondu par le procédé Chenot. Revue univ. d. mines, 1ère Série 6, 1859, p. 1.

Harbord, F. W., Basischer Martinprozess. Journ. Iron Steel Inst. 1886, II, p. 700.

— Some preliminary experiments on the removal of metalloids in the basic Siemens furnace. Journ. Iron Steel Inst. 1886, II, p. 700; Stahl und Eisen 1886, S. 811.

Hartley, W. N. und Ramage, H., On the spectra of flames during the basic Bessemer-blow. Journ. Iron Steel Inst. 1901, II, p. 197.

Hartshorne, J., Bertrand-Thiel-Process. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 1900, p. 531.

Heyrowsky, E., Über Bessemern mit heissem Wind. Jahrb. d. österr. Berg-Akad. 22, p. 436.

Holley, A. L., Notes on the Siemens direct process. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 8, p. 321; deutscher Auszug: Zeitschr. d. berg- u. hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnten 1880, p. 140.

Howe, H. M., Mitteilungen über den amerikanischen Bessemerprozess. Stahl und Eisen 1890, S. 1022.

Ireland, J., Some recent improvements in the manufacture of iron sponge. Journ. Iron Steel Inst. 1878, I, p. 47.

Jüptner, H. v., Ein Beitrag zu den Vorgängen bei Herstellung von fertigem Schweisseisen aus Rohluppen. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen. 1894, S. 237.

— Der Schwefelgehalt von Schlacken und Hüttenprodukten. Stahl und Eisen 1902, No. 7.

— The sulfur contents of slags and other metallurgical products. Journ. Iron Steel Inst. 1902, I.

— und Toldt, Chem.-calor. Studien über Generatoren und Martinöfen.

Kessler, Sauerer Bessemerprozess. Dingl. polyt. Journ. 205, S. 436.

Kintzlé, Der Thomasprozess. Stahl und Eisen 1897, S 881.

Kollmann, J., Beiträge zur Untersuchung des Puddelprozesses. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 18, 1874, S. 325.

— Die Eigenschaften, Darstellung und Verwendung des Flusseisens. Verh. Ver. z. Beförderg. d. Gewerbfl. 1880, S. 211.

Kosmann, Über den Puddelbetrieb in dem Siemens'schen Gasregeneratorofen. Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Sal.-W. 18, 1870, S. 145.

Kupelwieser, F., Sauerer Bessemerprozess. Dingl. polyt. Journ. 185, S. 30.

Laduron, E., Note sur le puddlage direct de la fonte liquide sortant du haut-fourneau. Revue univ., 3ème Série 33, 1896, p. 22.

— Le puddlage direct de la fonte aux usines Bouchill à Hourpes. Revue univ. 3ème Série 45, 1899, p. 36.

Late developments in the Siemens direct process. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 10, 274; Stahl und Eisen 1883, S. 253.

Lau, Chr., Studien über die Reaktionen beim Verfrischen des Gusseisens. Berg- und hüttenm. Zeitung 1860, S. 181.

Ledebur, A., Ausglühen in Holzkohle. Stahl und Eisen 1886, S. 381, 777.

— Betrachtungen über das Bertrand-Thiel-Verfahren. Stahl und Eisen 1903, S. 36.

— Neuere Arbeiten über Glühfrischen und die Veränderungen der Kohlenstoffformen beim Glühen. Stahl und Eisen 1897, S. 628.

— Über Darstellung schmiedbaren Gusses in den Ver. Staaten. Stahl und Eisen 1899, S. 366.

— Über den Einfluss des Siliciums beim Glühfrischen. Stahl und Eisen 1902, S. 813.

Ledebur, A., Über Darstellung von schmiedbarem Eisen aus Erzen. Stahl und Eisen 1896, S. 576.
— Sauerer Martinprozess. Stahl und Eisen 1884.
List, K., Beitrag zur Theorie des Puddel-Processes. Programm d. Gewerbeschule zu Hagen 1860, S 4; Wagners Jahresber. d. chem. Technolog. f. 1860, S. 46.
— Über das Verhalten des Siliciums beim Frischen des Roheisens. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 9, S. 380.
— Anmerkungen über die Wichtigkeit des Eisenoxydgehaltes der Frischschlacken. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 19, 1875. S. 19.
Louis, H., On the chemistry of puddling. Journ. Iron Steel Inst. 1879, I, p. 219.
Malz, Der Bessemerprozess. Stahl und Eisen 1897, S. 392.
Mehrtens, Basischer Martinprozess. Stahl und Eisen 1891, S. 709.
— Sauerer Martinprozess Stahl und Eisen 1891, S. 709.
Monell, A., Monell-Verfahren. Journ. Iron Steel Inst. 1900, I, p. 71.
Müller, F. C. G., Untersuchungen über den deutschen Bessemerprozess. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1878, S. 385, 453.
Niedt, Gase des Bessemerprozesses. Zeitschr. d. oberschles. Berg- u. Hütten-Ver. 1885, S. 392.
— Thomasprozess. Zeitschr. d. oberschles. Berg- u. Hütten-Ver. 1885, S. 340.
Neuer finländischer Stückofen. Stahl und Eisen 1887, S. 471.
Osann, Glühfrischen. Stahl und Eisen 1903, S. 32.
Osann, B., Temperstahlguss, Stahl und Eisen 1903, S. 22.
Osmond, Fl., Transformation du fer et du carbone.
Poech, K., Mitteilungen über die Stahlerzeugung im basischen Martinofen. Stahl und Eisen 1901, S. 331.
Richter, Glühfrischen. Jahrb. d. österr. Berg-Akad. 1860, S. 359.
Rott, C., Die Fabrikation des schmiedbaren und Tempergusses Separatabdruck aus dem prakt. Maschinenkonstrukteur, Leipzig 1881.
— Beiträge zur Praxis der Eisengiesserei. Berlin 1901.
Roystone, Ausglühen und Kohlenstoffformen. Journ. Iron Steel Inst. 1897, I, p. 154.
Saniter, E. H, Entschweflungsverfahren. Stahl und Eisen 1895, S. 616.
Scheibler, C, Über die Herstellung reicher Kalkphosphate in Verbindung mit einer Verbesserung des Thomasprozesses. Ber. d. chem. Ges. 1886, S. 1883.
Schilling, A, Beiträge zur Kenntnis des Puddelprozesses. Berg- u. hüttenm. Zeitung 1863, S. 313; Wagners Jahresber. d. chem. Technol. 9, S. 61.
— Puddeln. Berg- u hüttenm. Zeitung 1863, S. 313
Schmidhammer, W., basischer Martinprozess. Stahl und Eisen 1891, S. 549; Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1893. S. 33.
— Eine besondere Art des Erzprozesses im Martinofen. Stahl und Eisen 1902, S. 651.
— Studien über Gas- und Luftzuführung bei Martinöfen. Stahl und Eisen 1895, S. 797.

Schroedter, E., Das Scheiblersche Verfahren im Thomasprozesse. Stahl und Eisen 1894, S. 1097.

Siemens, W., Some further remarks regarding the production of iron and steel by direct process. Journ. Iron Steel Inst. 1877, I, p. 345.

Simonson, A., Sauerer Bessemerprozess. Iron Trade Review, 30. Juli 1903, p. 48.

Sjögren, C., Basischer Bessemerprozess. Jernkont. Ann. 1898; Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1899, S. 151.

Snelus, G. J., Scientific features of the Dank's puddling machine. Journ. Iron Steel Inst. 1872, I, p. 246; Dingl. polyt. Journ. 204, p. 216.

— Sauerer Bessemerprozess. Journ. Iron Steel Inst. 1871, II, p. 247.

— On the removal of phosphorus and sulfur during the Bessemer and Siemens-Martin-Process. Journ. Iron Steel Inst. 1879, I, p. 135.

Söllz, W., Die Martinöfen und die Martinstahlfabrikation. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1893, S. 1.

Sorge, K., Notizen über den Clapp-Griffith-Prozess in den Vereinigten Staaten. Stahl und Eisen 1887, S. 316.

Springorum, Martinprozess. Stahl und Eisen 1897, S. 396.

Stille, Der Schwefel im Martinprozess. Jernkont. Ann.; Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1899, S. 246; Stahl und Eisen 1899, S. 325.

Talbots kontinuierlicher Siemens-Martin-Prozess. Stahl und Eisen 1900, S. 263; Iron Age 65.

Talbot-Verfahren. Journ. Iron Steel Inst. 1900, I; Stahl und Eisen 1902, S. 717.

Tamm, A., Sauerer Bessemerprozess. Jernkont. Ann. 1878; Iron 14, p. 3.

— Phosphor beim saueren Bessemerprozesse. Jernkont. Ann. 1886, p. 129.

— The composition of gases escaping from a Bessemer converter during the blow. Journ. Iron Steel Inst. 1901, II, p. 197.

The Tropenas-steel-making-process. Engineering 65, p. 43.

Thiel, Der Bertrand-Thiel-Prozess. Stahl und Eisen 1897, S. 403, 733; 1898, S. 146; österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1897, S. 15 u. 73.

— Thomas- oder Bertrand-Thiel-Prozess? Stahl und Eisen 1901, S. 1305.

Thomas, S. G., und Gilchrist, P. C., On the elimination of phosphorus in the Bessemer-converter. Journ. Iron Steel Inst. 1879, I, p. 120.

— — Die Stahlerzeugung aus phosphorhaltigem Roheisen. Stahl und Eisen 1882, S. 294.

Thompson, F. E., Über den Schwefel im Flusseisen. Stahl und Eisen 1896, S. 413.

Tschernoff, D. K., Documents sur la fabrication de l'acier Bessemer. Revue univ. d. mines, 2ème Série 1, p. 420, 4, p. 56.

Turner, Th., Economical puddling and puddling cinder. Journ. Iron Steel Inst. 1891, I, p. 119.

Walrand, Ch., Erzeugung von Flusseisen im Converter von Walrand-Delattre. Stahl und Eisen 1887, S. 390.

Watanabe, Glühstahl. Stahl und Eisen 1897, S. 633.

Wellman, S. T., Wellman-Verfahren. The Iron and Coal Trade review 1900, 1. Juni, p. 1028.
Wiborgh, J., Anwendung warmen Windes beim Bessemern. Stahl und Eisen 1899, S. 13.
Würtenbergers Verfahren. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1882, S. 295.
Zusammenstellung über die Betriebsverhältnisse von Puddel- und Schweissöfen. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 16, 1872, p. 673.

E. Tiegelstahlerzeugung.

a) Grössere Werke.

Dürre, E. F., Anlage und Betrieb der Eisenhütten. 3. Bd. Leipzig 1891.
Ledebur, A., Handbuch der Eisenhüttenkunde. 4. Aufl. Leipzig 1903.
Percy-Wedding, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Braunschweig 1864.

b) Abhandlungen.

Bischoff, J., Über Werkzeuggussstahl. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1885, p. 780.
Boeker, M., Werkzeugstahl, seine Herstellung und Verwendung. Stahl und Eisen 1868, S. 33.
Brand, A., Einige Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei Stahlschmelzprozessen in sauren und basischen Tiegeln. Berg- u. hüttenm. Zeitung 1885, S. 105.
Henrotto, J., Note sur le fer mitis fondu par le procédé Nordenfelt. Revue univ. d. mines, 3ème Série 3, p. 190.
Ledebur, A., Zur Theorie des Tiegelstahlprozesses. Stahl und Eisen 1885, S. 370.
Müller, F. C. G., Über den Einfluss des Siliciums auf die Beschaffenheit des Werkzeugstahles. Stahl und Eisen 1899, p. 868, 914.
— Untersuchungen über den Tiegelstahlprozess. Stahl und Eisen, 1885, S. 180; 1886, S. 695.
Oestberg, P., Mitis-casting. Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 14, p. 773.
Seebohm, H., Über die Darstellung des Tiegelstahles Stahl und Eisen 1884, S. 660.
Surzicki, S., Verbindung des Martin-Prozesses mit der Tiegelstahlerzeugung. Versuche der Gebr. Böhler in Kapfenberg und Poldihütten in Kladno. Gornij-Journal, Sept.-Heft 1900, S. 379.
Thallner, Otto, Tiegelstahl. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1900, S. 422.

F. Umschmelzen des Roheisens und Giesserei.

a) Grössere Werke.

Dürre, E. F., Handbuch des Eisengiessereibetriebes. 3. Aufl. Leipzig, 1890.
Ledebur, A., Handbuch der Eisen- und Stahlgiesserei. 3. Aufl. Leipzig 1901.
— Handbuch der Eisenhüttenkunde. 4. Aufl. 2. Bd. Leipzig 1902.
Wedding, G., Die Darstellung des schmiedbaren Eisens. Braunschweig 1875.

b) Abhandlungen.

Beckert, Cupolofengase. Stahl und Eisen 1886, S. 557.
Boussignault, Umschmelzen von weissem Roheisen. Ann. chim. pharm. 5ème Série 5, p. 236.
Davis, G. C., Gattirungstabellen. Iron and Coal Trade Review 1900, 30. Nov., p. 1101.
Ebelmen, Cupolofengase. Ann. d. Mines, 4ème Série 5, p. 61.
Fischer, Cupolofengase. Dingl. polyt. Journ. 231, p. 38.
Greiner und Erpf, Cupolofengase. Journ. Iron Steel Inst. 1888, II, p. 247.
Köppen, E. v., Umschmelzen in Cupolöfen. Dingl. polyt. Journ. 232, p. 53.
Müller, Umschmelzen des Roheisens. Stahl und Eisen, 1885, S. 181.
— Umschmelzen in Cupolöfen. Stahl und Eisen 1895, S. 154.
Scheffer, Umschmelzen in Cupolöfen. Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Kgr. Sachsen 1880, S. 5.
Wärmebilanz des Cupolofens. Eisenzeitung 1900, No. 18, S. 270.
West, T. D., Einfluss des Umschmelzens. Am. Machinist, 1900, 3. März, p. 428.

G. Kohlungsprozesse.

Arnold, S. O., The microchemistry of cementation. Journ. Iron Steel Inst. 1898, II, p. 185.
Bildt, C. W., Cementierung von Schmiedeisen. Jernkont. Ann. 1901; Stahl und Eisen 1902, S. 438.
Boussignault, Études sur la transformation du fer en acier par la cementation. Ann chim. phys., 5ème Série 5, p. 145.
Das Harvey'sche Kohlungsverfahren. Stahl und Eisen 1892, S. 760.
Garrison, F. L., Methods of hardening the surface of armour-plates. Iron 40, p. 120.
Geijerstam, C. v., Über Aluminium als Zusatz zu Flusseisen. Stahl und Eisen 1894, S. 395.
Ledebur, A., Über den Sauerstoffgehalt des Flusseisens. Stahl und Eisen 1895, S. 376.
Mannesmann, Reinhard, Studien über den Cementstahlprozess. Verh. d. Ver. z. Beförderg. d. Gewerbfl. 1879, S. 31.
Müller, F. C. G., Über die Aufblähung der Flusseisenblöcke während des Walzens. Stahl und Eisen 1885, S. 79.
Percy, J., On the cause of the blisters on blister-steel. Journ. Iron Steel Inst. 1877, II, p. 460.
Styffe Knut, Aluminium als Raffinierungsmittel für andere Metalle. Stahl und Eisen 1893, S. 311.
Thielen, A., Über Darby's Rückkohlungsprozess. Stahl und Eisen 1890, S. 920.
Tone, F. J., Verwendung von Siliciumcarbid in der Stahlfabrikation. Stahl und Eisen 1900, S. 207.
Über verschiedene Verfahren zur Herstellung dichter Stahlgüsse. Stahl und Eisen 1889, S. 766.
Wedding, H., Die Kohlung des Flusseisens. Stahl und Eisen 1894, S. 465.

Autoren-Register.

Sach-Register.

V.

W.

Z.

Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.